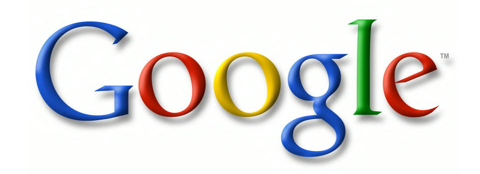
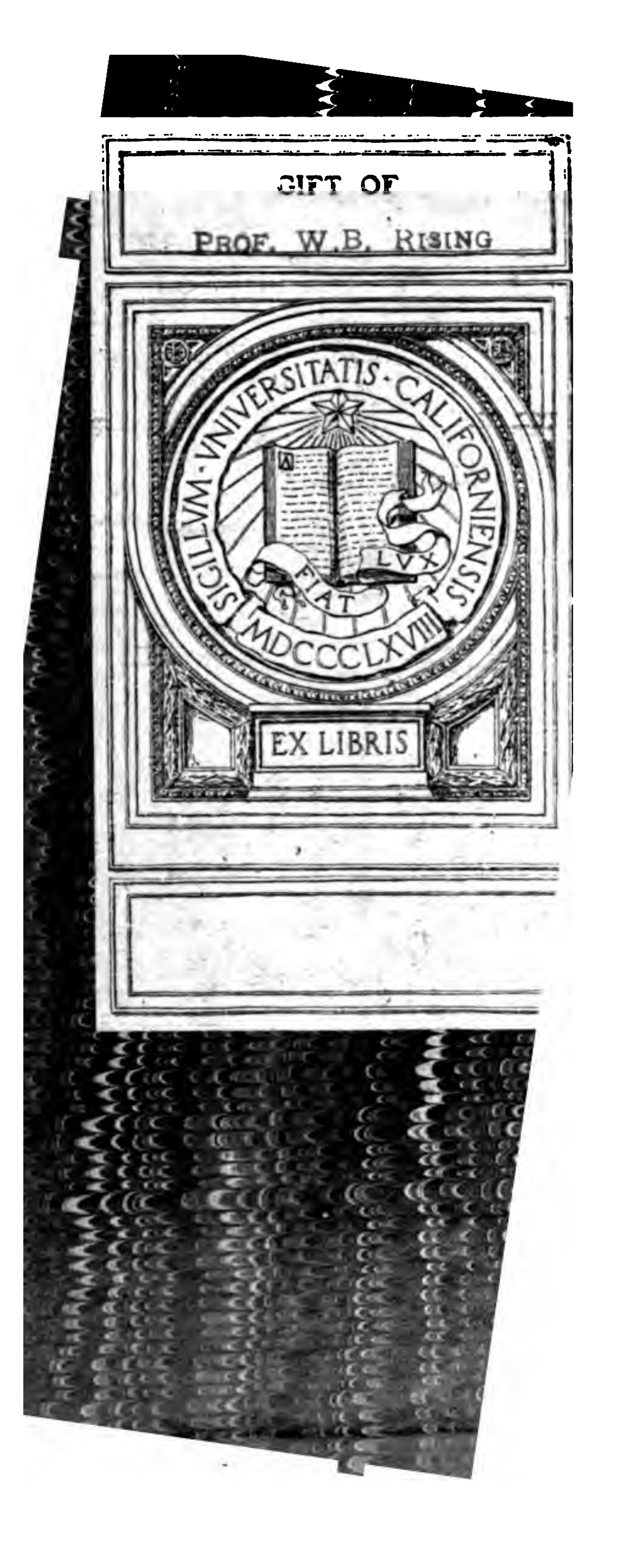
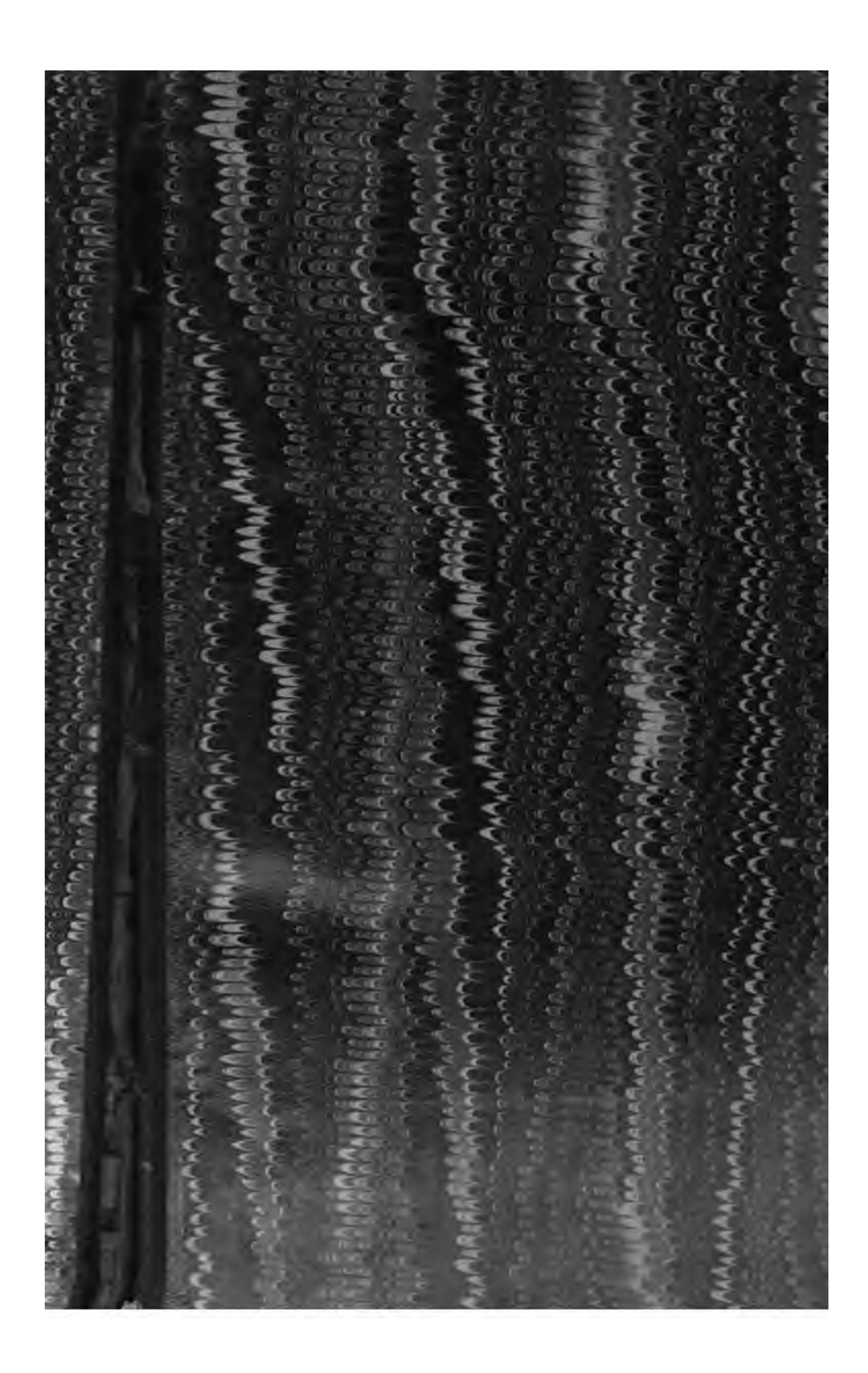
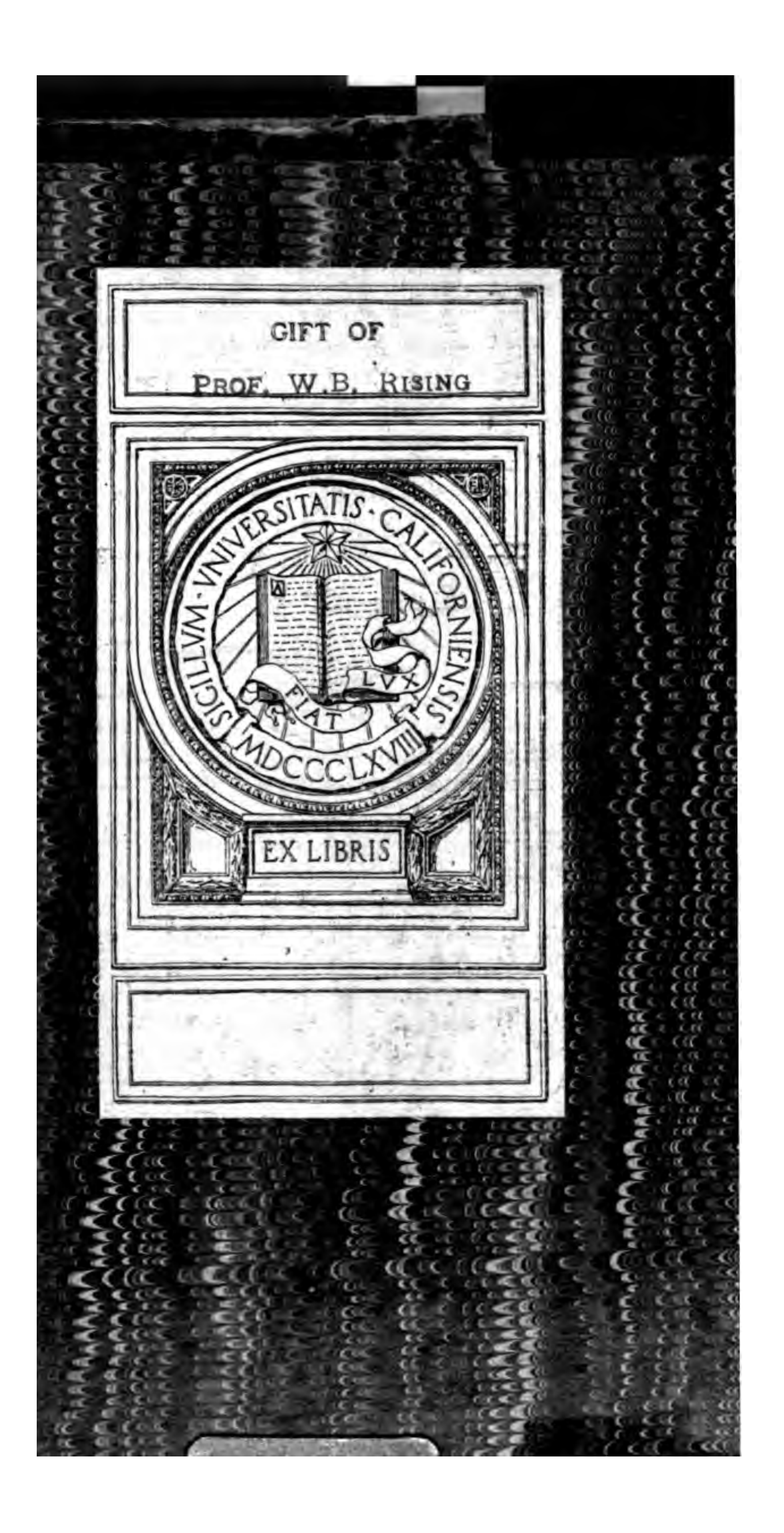


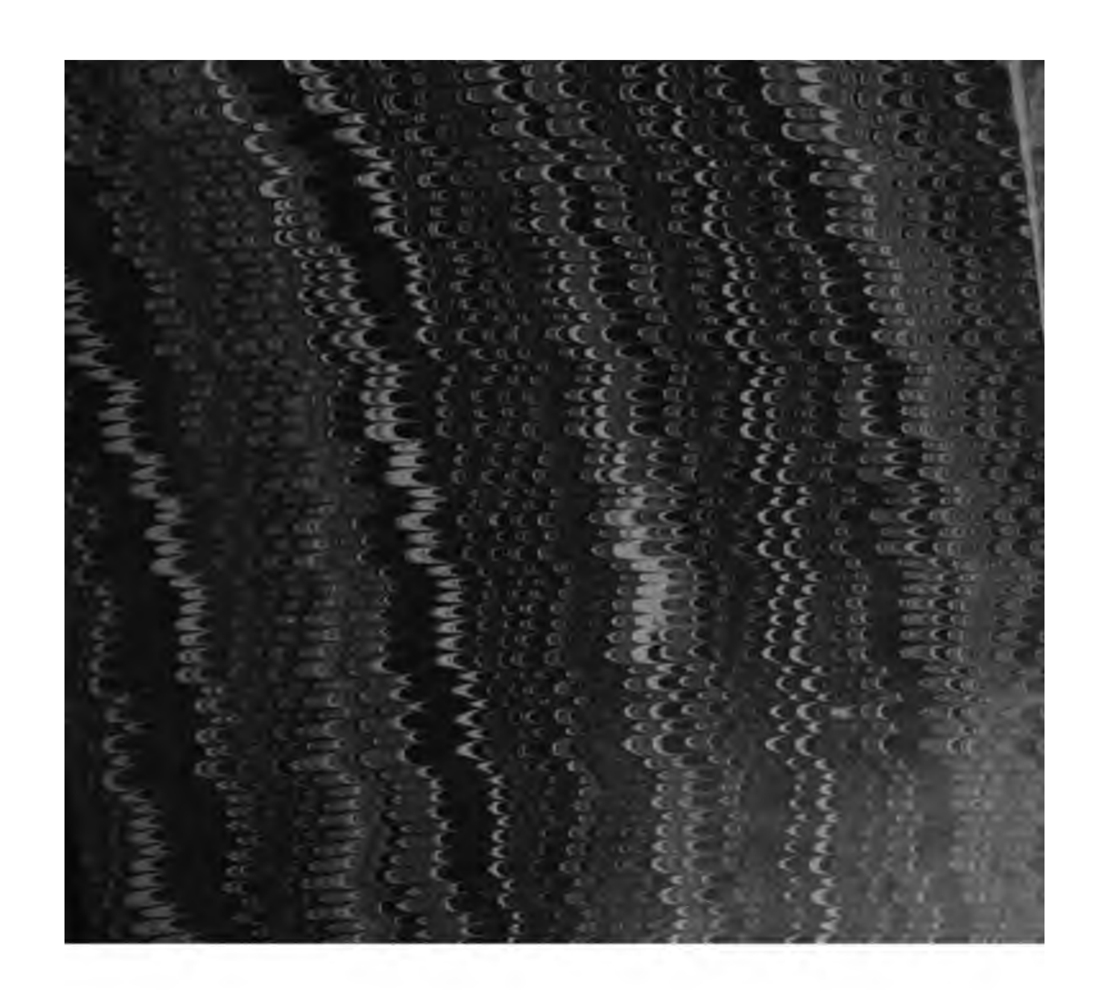





GIFT OF
PROF. W.B. RISING
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS




GIFT OF
PROF. W.B. RISING
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS





ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE UND PROFESSOR, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS ZU WIESBADEN.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. HEINRICH FRESENIUS,

VORSTAND DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION UND DOCENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU WIESBADEN.

DREIUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND ZWEI LITHOGR. TAFELN.

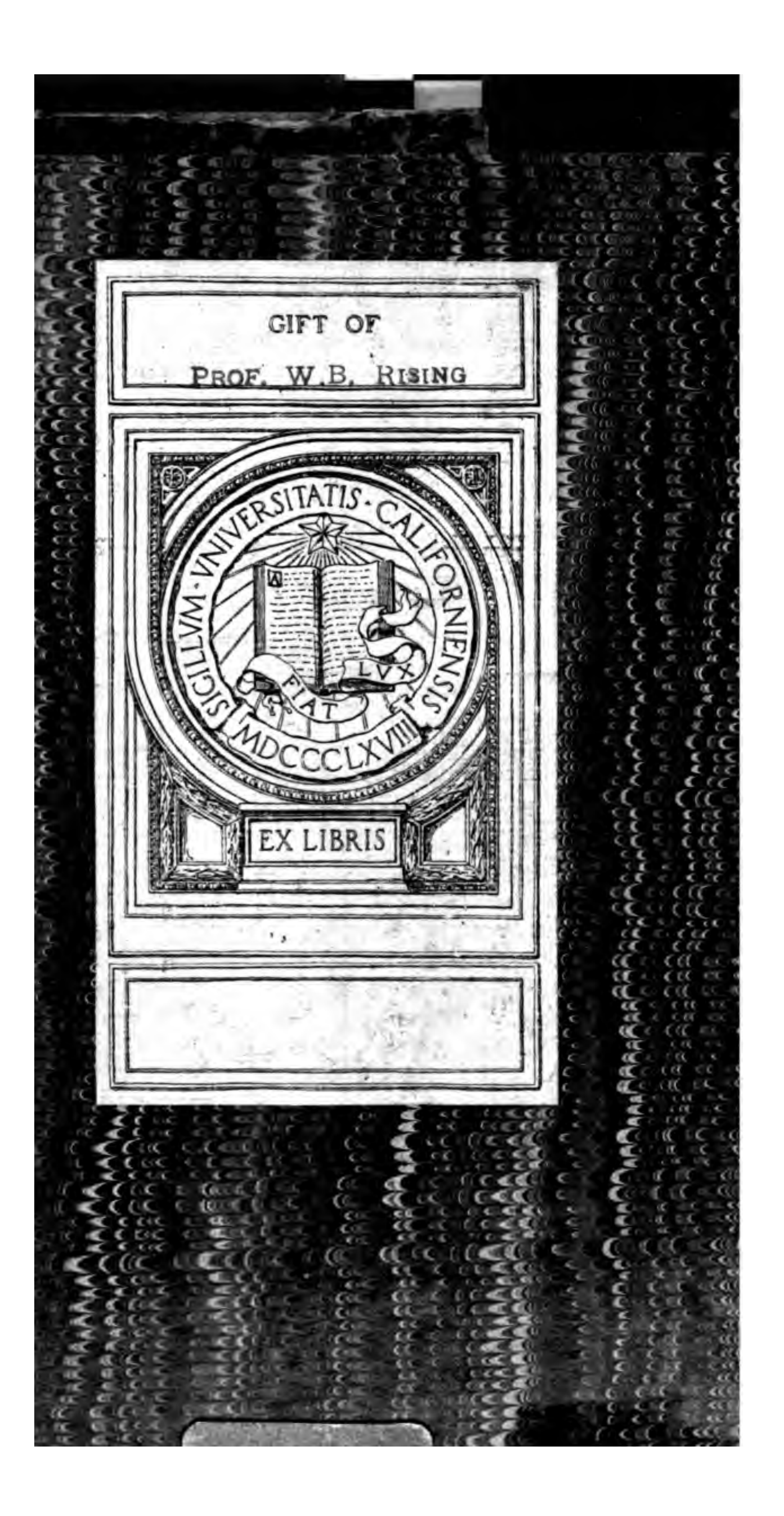
WIESBADEN.

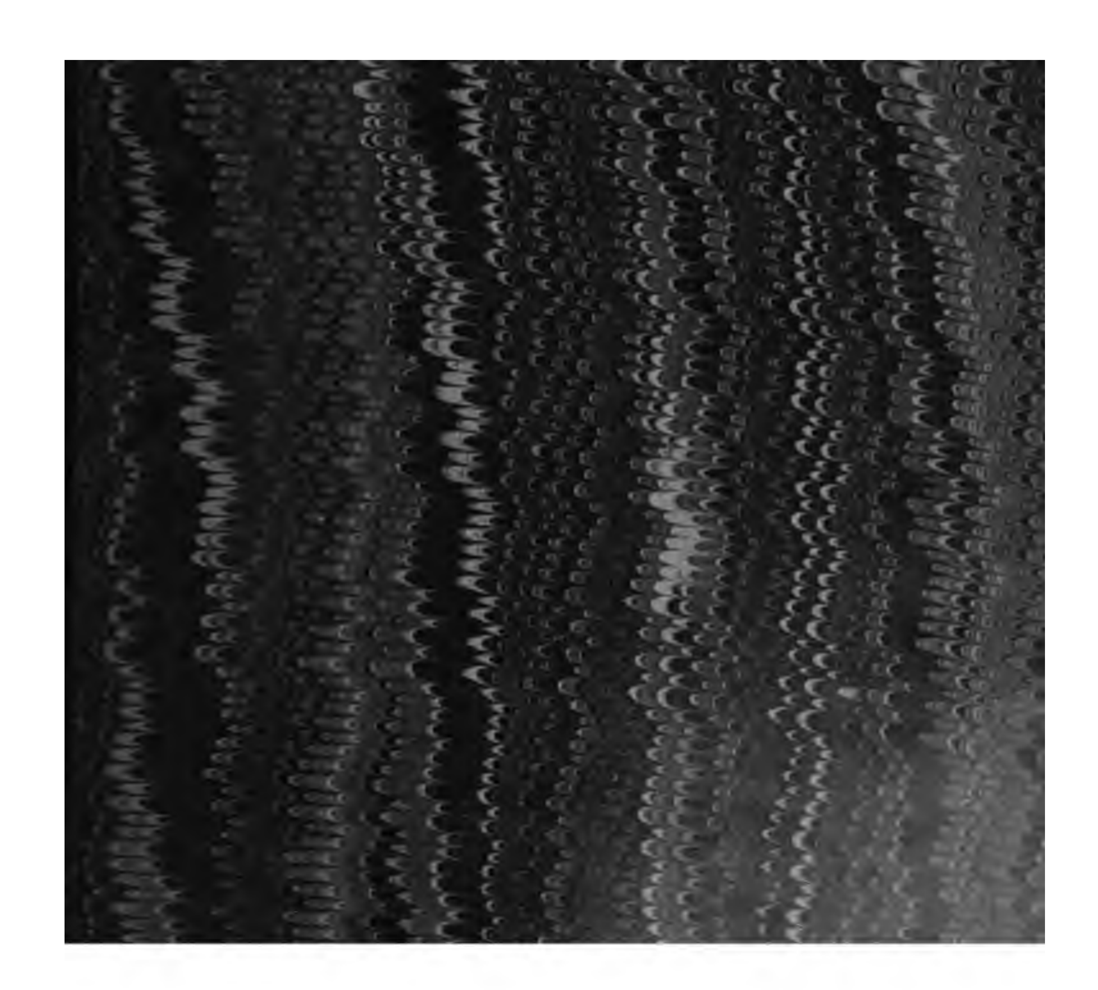
C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1884.

Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.


GIFT OF
PROF. W.B. RISING
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS







ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE UND PROFESSOR, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS ZU WIESBADEN.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. HEINRICH FRESENIUS,

VORSTAND DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION UND DOCENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU WIESBADEN.

DREIUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND ZWEI LITHOGR. TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1884.

Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, App rate und Reagentien. Von **W. Fresenius.**

Seite

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von E. Hintz.

III. Chemische Analyse organischer Körper. Von W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

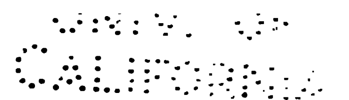
Seite

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

IV. Specielle analytische Methoden. Von **F. Hofmeister** und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche. Von W. Lenz.

V. Aequivalentgewichte der Elemente. [illegible] W. Fresenius.



Zur Bestimmung des Phenols im Kreosotöl.

Von

Dr. **Kleinert.**

Eine Reihe von Bestimmungen des Phenols in Kreosotölen, die zum inken von Eisenbahnschwellen bestimmt waren, gab die Veranlassung den nachfolgenden Versuchen.

Die Kreosotölfabrikanten bezeichnen wohl im Allgemeinen die in em Kreosotöle enthaltene Gesammtmenge saurer Oele als den Phenol-alt desselben; um auf diese irrige Auffassung hinzuweisen, hielt ich für angemessen, bei Anführung der Untersuchungsresultate neben der :h Dr. Koppeschaar's Methode*) gefundenen Phenolmenge auch ı Gehalt an sauren Oelen anzugeben. Da ging mir eine Portion oben durch die Hand, deren Phenolgehalt mir aus gewissen, hier :ht weiter in Betracht kommenden Gründen sehr hoch erschien und : unmittelbare Veranlassung zur Entstehung dieser Zeilen gab.

Probe							
Probe 1.	zeigte	18	%	saure Oele,	13,7	%	Phenol
2.	«	30	«	« «	28	«	«
3.	«	18	«	« «	16	«	«
4.	«	48	«	« «	30	«	«
5.	«	22	«	« «	16,98	«	«
6.	«	22	«	« «	17,25	«	«
7.	«	22	«	« «	13	«	«
8.	«	22	«	« «	18,45	«	«
9.	«	17	«	« «	12,75	«	«
10.	«	24	«	« «	17,17	«	«
11.	«	20	«	« «	14	«	«

Versuch 1.

Eine Portion der sauren Oele, welche bei der Untersuchung · eben angeführten Proben abgeschieden und gesammelt worden waren,

*) Diese Zeitschrift **15**, 233 ff.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden. Von F. Hofmeister.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden. Von W. Lenz.

Zur Bestimmung des Phenols im Kreosotöl.

Von

Dr. **Kleinert.**

Eine Reihe von Bestimmungen des Phenols in Kreosotölen, die zum Tränken von Eisenbahnschwellen bestimmt waren, gab die Veranlassung zu den nachfolgenden Versuchen.

Die Kreosotölfabrikanten bezeichnen wohl im Allgemeinen die in einem Kreosotöle enthaltene Gesammtmenge saurer Oele als den Phenolgehalt desselben; um auf diese irrige Auffassung hinzuweisen, hielt ich es für angemessen, bei Anführung der Untersuchungsresultate neben der nach Dr. Koppeschaar's Methode*) gefundenen Phenolmenge auch den Gehalt an sauren Oelen anzugeben. Da ging mir eine Portion Proben durch die Hand, deren Phenolgehalt mir aus gewissen, hier nicht weiter in Betracht kommenden Gründen sehr hoch erschien und die unmittelbare Veranlassung zur Entstehung dieser Zeilen gab.

Probe								
1.	zeigte	18	%	saure	Oele,	13,7	%	Phenol
2.	«	30	«	«	«	28	«	«
3.	«	18	«	«	«	16	«	«
4.	«	48	«	«	«	30	«	«
5.	«	22	«	«	«	16,98	«	«
6.	«	22	«	«	«	17,25	«	«
7.	«	22	«	«	«	13	«	«
8.	«	22	«	«	«	18,45	«	«
9.	«	17	«	«	«	12,75	«	«
10.	«	24	«	«	«	17,17	«	«
11.	«	20	«	«	«	14	«	«

Versuch 1.

Eine Portion der sauren Oele, welche bei der Untersuchung der eben angeführten Proben abgeschieden und gesammelt worden waren,

*) Diese Zeitschrift **15**, 233 ff.



wurde mit der 30fachen Menge warmen Wassers durchgeschüttelt und zur Klärung hingestellt.

Die vorher angeführten 11 Proben zeigten einen Durchschnittsgehalt

an sauren Oelen von 23,9 %
« Phenol « 17,9 «

Danach wäre der grösste Theil Phenol gewesen und musste sich in der 30fachen Wassermenge gelöst haben, und nur diejenigen aus der Lauge abgeschiedenen sauren Oele, welche nicht in Carbolsäure und auch nicht in Wasser löslich sind, mussten zurückbleiben. Es zeigte sich indessen grade das Gegentheil: nur sehr wenig hatte sich gelöst, das meiste war ungelöst zurückgeblieben. Dieser Rückstand wurde, nachdem er vom Wasser möglichst befreit war, der Destillation mit eingesenktem Thermometer unterworfen.

Bis 180 ° C. waren nur wenige trübe Tropfen in die Vorlage übergegangen. Die Vorlage wurde gewechselt.

Die Temperatur stieg ohne Verweilen bis 208 ° und dann nur sehr allmählich auf 215 °.

Die Destillation wurde nicht fortgesetzt, weil es mir zunächst nur darauf ankam zu erfahren, ob in den sauren Oelen neben dem Phenol noch ein anderer, in Wasser aber unlöslicher Körper von demselben oder nahe demselben Siedepunkt enthalten sei, welcher sich möglicher Weise gegen Brom ähnlich wie das Phenol verhält. Da der Versuch die Existenz eines solchen Körpers anzunehmen kaum gestattet, so muss es um so mehr interessiren, das Verhalten der ausser dem Phenol in den sauren Oelen enthaltenen Körper genauer kennen zu lernen, namentlich dem Brom gegenüber.

Versuch 2.

500 *g* rohes Theeröl (Reste von den verschiedenen zur Untersuchung gestellt gewesenen Kreosotölproben) wurden der Destillation unterworfen.

Anfangs, bei schwacher Flamme, ging etwas Wasser über; bald darauf begann das Knistern und Spritzen in der Retorte, welches erst bei 160 ° C. nachliess, bei 180 ° gänzlich aufhörte. Bis dahin war neben Wasser nur wenig Oel übergegangen.

Bei verstärkter Flamme stieg die Temperatur schnell und bei 190 ° begann Oel ohne Wasser überzugehen, aber nur schwach; erst bei 210 ° wurde der Uebergang etwas lebhafter. Bei 212 ° destillirten weisse Dämpfe von geringer Tension über; von 218—222 ° stieg die

Temperatur nur sehr langsam; bei 220° hatte der Uebergang der Dämpfe aufgehört.

Allmählich stieg die Temperatur auf 250°, 260° und 265°; die Tropfen gingen nur sehr sparsam über und erhärteten theils schon im Retortenhalse, theils in der Vorlage zu einer gelblichen Masse von butterartiger Consistenz.

Bei 270·° wurde die Destillation unterbrochen und das Destillat 3 Tage an einen kühlen Ort gestellt, während welcher Zeit seine weingelbe Farbe in eine röthlich-braune überging und ein fester weisslichgelber Körper sich absetzte.

Vorher war das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 13° C. bestimmt und zu 1,007 gefunden worden.

Zunächst wurde der feste Körper von der Flüssigkeit getrennt, mit Alkohol ausgewaschen, in Petroleumäther gelöst und die Lösung verdunsten gelassen. Die von der Mutterlauge getrennten, stark glänzenden, blättrigen Krystalle wurden abermals mit kaltem Weingeist gewaschen und getrocknet. Durch ihren Schmelz- und Siedepunkt, sowie ihre Sublimirbarkeit erwiesen sie sich als Naphtalin.

Die dunkelrothe Flüssigkeit wurde mit 200 *cc* Natronlauge von 1,25° Baumé geschüttelt und zur Klärung hingestellt. Sie schied sich in 2 Schichten. Die obere, von der Farbe des Destillats, war klar und betrug 130 *cc*; die untere war ebenfalls braun, aber nicht klar und betrug 270 *cc*.

Nachdem die neutralen Oele getrennt waren, wurde die Lauge durch Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedenen sauren Oele von der Kochsalzlösung geschieden und der Destillation unterworfen.

Bei 100° ging Wasser über;
bei 110° erschienen weisse Dämpfe; eine milchige Flüssigkeit ging über; das Thermometer stieg allmählich
auf 120°; die Dämpfe hatten schon bei 115° aufgehört überzugehen; die Temperatur stieg schnell
auf 170°; nunmehr wurde die Vorlage gewechselt; die Temperatur blieb in schnellem Steigen, ohne bei 184° zu verweilen und gelangte
auf 190°; bis dahin war nur sehr wenig Oel übergegangen.
Bei 195° erschienen wieder weisse Dämpfe und die Temperatur steigerte sich nur langsam;

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.
Von F. Hofmeister.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden. Von W. Lenz.

V. Aequivalentgewichte der Elemente. Von W. Fresenius.



wurde mit der 30fachen Menge warmen Wassers durchgeschüttelt und zur Klärung hingestellt.

Die vorher angeführten 11 Proben zeigten einen Durchschnittsgehalt

an sauren Oelen von 23,9 %
« Phenol « 17,9 «

Danach wäre der grösste Theil Phenol gewesen und musste sich in der 30fachen Wassermenge gelöst haben, und nur diejenigen aus der Lauge abgeschiedenen sauren Oele, welche nicht in Carbolsäure und auch nicht in Wasser löslich sind, mussten zurückbleiben. Es zeigte sich indessen grade das Gegentheil: nur sehr wenig hatte sich gelöst, das meiste war ungelöst zurückgeblieben. Dieser Rückstand wurde, nachdem er vom Wasser möglichst befreit war, der Destillation mit eingesenktem Thermometer unterworfen.

Bis 180° C. waren nur wenige trübe Tropfen in die Vorlage übergegangen. Die Vorlage wurde gewechselt.

Die Temperatur stieg ohne Verweilen bis 208° und dann nur sehr allmählich auf 215°.

Die Destillation wurde nicht fortgesetzt, weil es mir zunächst nur darauf ankam zu erfahren, ob in den sauren Oelen neben dem Phenol noch ein anderer, in Wasser aber unlöslicher Körper von demselben oder nahe demselben Siedepunkt enthalten sei, welcher sich möglicher Weise gegen Brom ähnlich wie das Phenol verhält. Da der Versuch die Existenz eines solchen Körpers anzunehmen kaum gestattet, so muss es um so mehr interessiren, das Verhalten der ausser dem Phenol in den sauren Oelen enthaltenen Körper genauer kennen zu lernen, namentlich dem Brom gegenüber.

Versuch 2.

500 *g* rohes Theeröl (Reste von den verschiedenen zur Untersuchung gestellt gewesenen Kreosotölproben) wurden der Destillation unterworfen.

Anfangs, bei schwacher Flamme, ging etwas Wasser über; bald darauf begann das Knistern und Spritzen in der Retorte, welches erst bei 160° C. nachliess, bei 180° gänzlich aufhörte. Bis dahin war neben Wasser nur wenig Oel übergegangen.

Bei verstärkter Flamme stieg die Temperatur schnell und bei 190° begann Oel ohne Wasser überzugehen, aber nur schwach; erst bei 210° wurde der Uebergang etwas lebhafter. Bei 212° destillirten weisse Dämpfe von geringer Tension über; von 218—222° stieg die

bei 198° verweilte das Thermometer längere Zeit, stieg sehr langsam bis 199°, ebenso auf 200°, 203°, 205° und gelangte in etwas schnellerem Tempo auf 220°.

Bei 230° begann ein dunkelgelbes Oel überzugehen, während das vorher übergegangene Destillat hell weingelb gewesen war. Schnell stieg die Temperatur

auf 240° und weiter auf 250°; die Tropfen gingen nur sparsam über und

bei 260° wurde ihre Zahl noch geringer.

Bei 265° füllte sich die Retorte mit gelblichen Dämpfen und da nur noch ein sehr geringer Rest darin war, wurde die Destillation unterbrochen.

Das bis 170° übergegangene Destillationsproduct schied sich bei ruhigem Stehen in zwei farblose Schichten, eine ölige, die untere, und darüber die wässrige. Das Oel wurde auf Carbolsäure geprüft

a) mit einem Fichtenspan . . schwach blau;
b) mit Chlorkalklösung . . . . schwache Reaction;
c) mit Eisenchlorid . . . . violette Lösung;
d) mit Bromwasser . . . . schwache Trübung.

Das Destillat von den sauren Oelen, welches von 170° bis 265° erhalten worden, gelangte nochmals zur Destillation; es wurden folgende Fractionen abgehoben und, wie vorher angegeben, auf Carbolsäure geprüft:

A. von 170°—200°
a) schwach blau;
b) deutlich blaue Lösung;
c) violette Lösung, missfarbig werdend;
d) deutliche Trübung und Niederschlag.

B. von 200°—220°
a) gelb; über der eingetauchten Stelle etwas blau;
b) schwach blaue Lösung;
c) violette Lösung, sich bald zersetzend;
d) ziemlich starker, weisser Niederschlag.

C. von 220°—230°
a) über der eingetauchten Stelle schwach blau;
b) auf Zusatz von Ammoniak weisser Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser löst; Chlorkalk gibt eine gelbe Lösung;
c) violette Lösung;
d) starker, weisser Niederschlag.

In allen 3 Portionen deuten die Reactionen sub a, c und d auf

Antheil III. von 220° bis 250°
39 *cc*
a) unten röthlich, oben sehr schwach blau;
b) bei Zusatz von Ammoniak röthliche Lösung; bei nachherigem Zusatz von Chlorkalk grünlich, dann gelb und missfarbig werdend;
c) violett, sehr bald missfarbig und trübe werdend;
d) starker weisser Niederschlag.

Antheil IV. von 250° bis 290°; hinterliess in der Retorte einen un-
7 *cc* bedeutenden Rest.
a) gelblich;
b) Ammoniak gab der verdünnten Lösung eine röthliche Farbe, die auf Zusatz von Chlorkalk gelblich wurde;
c) gelblich, missfarbig, bei Verdünnung klar und gelblich;
d) starker weisser Niederschlag.

Bromwasser gab also mit allen Antheilen eine Reaction wie mit Phenol, Chlorkalk dagegen nur mit den Antheilen die bis 220°, Eisenchlorid mit den Portionen die bis 250° übergegangen waren.

Versuch 4.

Die zu den vorigen Reactionen nicht verbrauchten Reste der Fractionen wurden wieder vereinigt; sie ergaben 100 *cc*. Um das etwa vorhandene Phenol zu entziehen, wurde die Flüssigkeit mit der gehörigen Menge warmen Wassers tüchtig durchgeschüttelt und das Ungelöste von der wässrigen Lösung getrennt.

Die wässrige Lösung gab folgende Reactionen:
a) der Fichtenspan wurde blau;
b) Chlorkalklösung färbte die Flüssigkeit blau;
c) Eisenchlorid gab eine violette Lösung, und
d) Bromwasser eine weisse Trübung nebst Niederschlag.

Das Ungelöste wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem etwas Wasser und sehr wenig Oel übergegangen war, wurden folgende Producte gesondert aufgefangen:

1) von 130°—190°; bei 175° begann die Flüssigkeit zu sieden; im Ganzen ging sehr wenig in die Vorlage über;
2) von 190°—210°; bei 208° blieb das Thermometer eine Weile stationär; die grösste Portion destillirte bei dieser Temperatur über;
3) von 210°—215°; das Destillat betrug weniger als vorhin;

190^0. Keine Veränderung wahrzunehmen. Die Flamme wurde verstärkt; trotzdem blieben die Tropfen selbst bei 195^0 immer noch sparsam.

200^0. Die Flüssigkeit begann zu sieden. Die Temperatur stieg in gleichmässigem Tempo; die Tropfen wurden häufiger.

209^0. Das Quecksilber verweilte eine kurze Zeit; die Tropfen folgten schneller auf einander; die Temperatur stieg langsam bis 214^0, wo wiederum ein kurzes Verweilen stattfand, während die Tropfen in gleichem, ziemlich schnellem Tempo einander folgten. Bei 218^0 und 219^0 erfolgte ein längeres Verweilen des Quecksilbers.

220^0. Keine Veränderung. Die Flamme wurde abermals verstärkt; es trat ein lebhaftes Sieden ein; die Temperatur stieg nur sehr langsam. Bei 225^0 liess das Sieden etwas nach, die Tropfen gingen langsamer über; die Temperatur stieg in etwas schnellerem Tempo auf

230^0 und weiter auf 238^0 und 239^0, bei welchem Punkte sie einige Zeit verweilte.

240^0. Das Sieden verlangsamte sich und wurde erst bei verstärkter Flamme wieder lebhafter; die Temperatur stieg; zwischen 240^0 und 245^0 stossweise Entwickelung weisser Dämpfe, welche die Vorlage nicht merklich erwärmten und sich sehr bald in dem überdestillirten Oele lösten. Bei 248^0 gingen die Tropfen sparsam über und die Temperatur stieg erst wieder bei verstärkter Flamme.

250^0. Das Sieden wurde lebhaft, die Temperatur stieg ohne Verweilen.

260^0. In der Vorlage setzten sich kurze Zeit hindurch kleine Nadeln und Blättchen ab.

270^0. Die Lebhaftigkeit des Siedens und der reichliche Uebergang der Flüssigkeit erlitten keine Veränderung.

280^0. Die reichlich übergehenden Tropfen waren, wie vorher, klar und hellgelb.

290^0. Die Temperatur stieg gleichmässig bis

300^0 und 310^0, verweilte nicht bei 312^0 sondern erreichte bald

320^0 um schnell noch höher zu gehen.

Von nun an füllte sich die Retorte mit gelben Dämpfen; die Tropfen blieben klar, wurden aber immer dunkler und gaben dem Destillat eine sattrothe Färbung.

Von dem Destillate, welches das Phenol enthalten musste, wurden 4 *g* abgewogen, in 1 Liter Wasser gelöst und das Phenol nach Koppeschaar bestimmt. Der Versuch ergab 71 % (reducirt ungefähr 14,2 %).

Versuch 6.

Von 500 *g* Kreosotöl, in welchem nach der Methode von Koppeschaar 14 % Phenol enthalten waren, wurden 450 *cc* abdestillirt.

In dem Destillat wurde das Phenol auf dieselbe Weise bestimmt und davon 19,3 % gefunden.

Hierauf wurde das Destillat mit Natronlauge behandelt, die neutralen Oele abgesondert, die Lauge durch Salzsäure zersetzt und die sauren Oele getrennt.

Die neutralen Oele gaben keinen Phenolgehalt, die sauren einen solchen von 61,3 %. Der Rest der sauren Oele wurde der fractionirten Destillation unterworfen und folgende Fractionen wurden gesondert.

a) Bis 170° gingen trübe, weisse Tropfen über, im Ganzen ungefähr 8 *cc*.

b) von 170°—205°. Die Temperatur stieg schnell auf diese Höhe, ohne irgend welchen Aufenthalt. Erhalten 3 *cc* Oel und dabei einige Tropfen Wasser.

c) von 205°—250°. Bei 207°—208° längeres Verweilen der Temperatur; dann langsames Steigen bis 215°; von 218°—220° sehr langsames Steigen der Temperatur, dann schneller bis 250°. — Es gingen 53 *cc* über.

d) von 250°—310°. Bis fast zur gänzlichen Trockne gingen, während die Temperatur sich schnell erhob, nur 3 *cc* über.

Von diesen vier Antheilen wurden je 2 *g* in $^1/_2$ Liter Wasser gebracht, geschüttelt und je 25 *cc* nach Koppeschaar zur Bestimmung des Phenols verwendet.

Der erste Antheil, welcher das bis 170° übergegangene Destillat darstellte, zeigte gar keine Phenolreaction; der zweite, welcher nur 3 *cc* einnahm, bestand zur Hälfte aus Phenol. Der dritte Antheil, der reichlichste von allen, zeigte einen Phenolgehalt von 63 %, und der undbedeutende letzte noch 29 %.

Versuch 7.

500 *cc* Kreosotöl, in welchem der Phenolgehalt nach Koppeschaar bestimmt 18 % betrug, wurden der Destillation unterworfen und gaben

[a) —150°; b) 150°—200°; c) 200°—250°; d) 250°—300°] jeder Antheil wurde zur Controle auf Phenol untersucht; keiner gab eine Rection.

C. Die 80 *cc* betragenden sauren Oele wurden fractionirt destillirt.

a) Bis 150° ging trübes Wasser über, 9 *cc*.

4 *g* in 1 Liter Wasser gelöst und von der Lösung 25 *cc* mit 100 *cc* Bromsalzlösung und 5 *cc* Salzsäure versetzt, gaben keine Phenolreaction.

b) Von 150°—200° stieg die Temperatur sehr schnell, und ging dabei noch etwas Wasser und wenig Oel über, im Ganzen 3 *g*. — 2 *g* in 1/2 Liter Wasser gelöst etc. ergaben 32,5 % Phenol.

c) Zwischen 200° und 250° destillirte der grösste Theil der Flüssigkeit, nämlich 58 *cc* über. Von dieser Fraction wurden 4 *g* in gewöhnlicher Weise behandelt und ergaben 70,5 % (angeblich Phenol.

d) Von dem zähflüssigen Rest wurden ebenfalls 4 *g* mit 1 Liter erwärmten Wassers behandelt und mit 25 *cc* dieser Lösung die Phenolbestimmung vorgenommen; sie ergab circa 10 %.

Versuch 6. Rohes Kreosotöl zeigte 14 % Phenol,
das Destillat davon 19,3 % «
die daraus abgeschiedenen sauren Oele 61,3 % und zwar

1. Fraction	—170° C.	8 *cc*	0 %	Phenol
2. «	170°—205° «	3 «	50 «	«
3. «	205°—250° «	53 «	63 «	«
4. «	250°—310° «	3 «	29 «	«

Versuch. 7. Rohes Kreosotöl zeigte 18 % Phenol.

Das Destillat:

1. Fraction	—150° C.	5 *cc*	0 %	Phenol
2. «	150°—200° «	4 «	13 «	«
3. «	200°—250° «	176 «	27 «	«
4. «	250°—300° «	150 «	9 «	«

Saure Oele:

1. Fraction	—150° C.	9 *cc*	0 %	Phenol
2. «	150°—200° «	3 «	32,5 «	«
3. «	200°—250° «	58 «	70,5 «	«
4. «	250°—300° «	4 «	10 «	«

Die Thatsache, dass Asparagin der Einwirkung kalter Kalkmilch nicht völlig widersteht — eine Thatsache, welche auch von B. Schulze im Laboratorium von Prof. Weiske constatirt worden ist*) — lässt die Verwendung der Schlösing'schen Methode zur Ammoniakbestimmung in asparaginhaltigen Pflanzenextracten eigentlich als eine principiell unrichtige erscheinen. Indessen ist der jenem Verhalten des Asparagins entspringende Fehler doch unter Umständen nur ein geringer. Die Zersetzung dieses Amids durch Kalkmilch verläuft in der Kälte sehr langsam; auch scheint die Einwirkung nicht unmittelbar nach dem Zusammenbringen der genannten Substanzen zu beginnen oder doch wenigstens anfangs sehr schwach zu sein. B. Schulze erhielt bei Behandlung von Asparagin mit kalter Kalkmilch in den ersten 24 Stunden noch gar kein Ammoniak, während in den folgenden 24 Stunden 0,78 % des Asparaginstickstoffs in Ammoniak übergegangen waren. In den Versuchen Bosshard's waren nach 2 Tagen in drei Fällen circa 1 %, nach 5 Tagen circa 4 % des Asparaginstickstoffs in Ammoniakform entwickelt. **)

Wenn man also in einem asparaginhaltigen Pflanzenextract eine Ammoniakbestimmung nach Schlösing's Methode ausführt und die über die Extracte gestellte Säure schon nach 48 Stunden zurücktitrirt, so wird auch bei Vorhandensein einer beträchtlichen Asparaginmenge der Fehler nur ein geringer sein. Setzen wir z. B. den Fall, dass die betreffende Substanz 0,20 % N in Ammoniakform und daneben 10 % Asparagin enthält, so würde man statt 0,20 % Ammoniak-Stickstoff 0,22 % finden — vorausgesetzt, dass in den Extracten das Asparagin nicht stärker zersetzt wird, als in reinen Lösungen. Der Ammoniakgehalt würde also um 10 % zu hoch gefunden werden; das ist ein Fehler, der allerdings procentig ziemlich gross, seinem absoluten Betrage nach aber nicht beträchtlich ist und für diejenigen Zwecke, welche man bei Ammoniakbestimmungen in Pflanzen gewöhnlich verfolgt, wohl nicht schwer in's Gewicht fällt (sind die vorhandenen Asparaginmengen geringer, so würde dies natürlich noch mehr zutreffen). Lässt man

*) Landwirthsch. Versuchsstationen **29**, 235.

**) Oder circa 2, respective circa 8 % derjenigen Stickstoffmenge, welche bei Zersetzung des Asparagins durch Säuren in Ammoniak übergehen (ein Versuch lieferte eine etwas höhere Zahl). Ich gebe die Zahlen oben in Procenten des ganzen Asparaginstickstoffs an, um sie mit der von B. Schulze angegebenen Zahl direct vergleichbar zu machen.

Handbüchern vorgeschriebenen Weise *) davon überzeugen, ob bei Beendigung des Versuchs alles ursprünglich vorhandene Ammoniak ausgetrieben ist. Ferner aber wird man bei Untersuchung amidhaltiger vegetabilischer Substanzen in vielen Fällen im Zweifel sein, ob Asparagin oder ob das der Gewinnung brauchbarer Resultate weit hinderlichere Glutamin vorhanden ist (da diese Amide allem Anschein nach sich im Pflanzenorganismus vertreten können) **) — ob ferner nicht etwa neben Asparagin eine geringe Glutaminmenge sich vorfindet. ***) Die Entscheidung dieser Frage erfordert einige Arbeit; †) auch dürfte insbesondere wohl der Nachweis geringer Glutaminmengen neben Asparagin in den meisten Fällen mit Schwierigkeiten verknüpft sein. Man wird daher, falls es sich um Ammoniakbestimmungen in einem Pflanzenextract von nicht genau bekannter Zusammensetzung handelt, es wohl in der Regel vorziehen, von einer Entscheidung jener Fragen abzusehen, und von vorn herein zu Methoden greifen, welche auch beim Vorhandensein von Glutamin brauchbare Zahlen liefern. Als solche sind die von E. Bosshard beschriebenen Verfahren zu nennen, welche zwar nicht unter allen Verhältnissen, ††) aber doch wohl in sehr vielen Fällen anwendbar sein dürften.

---

ausgetrieben worden ist, da die Säure schon nach 48stündigem Stehen zurücktitrirt wurde. Indessen kann der Betrag der durch diese Umstände bedingten Fehler doch wohl nur ein geringer sein.

*) Indem man nach 48, respective 72 Stunden eine neue Portion titrirter Säure unter die Glocke bringt und untersucht, ob dieselbe noch Ammoniak aufnimmt.

**) In den Zuckerrüben scheint bald Asparagin, bald Glutamin vorhanden zu sein. In den Kürbiskeimlingen kann nach den von uns gemachten Beobachtungen das Glutamin durch Asparagin vertreten werden.

***) In den Wickenkeimlingen findet sich nach den Untersuchungen von Gorup-Besanez (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin **10**, 780) neben Asparagin etwas Glutamin.

†) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 325.

††) Falls Aminbasen oder leicht flüchtige Alkaloide vorhanden sind, genügen auch diese Methoden nicht, wie schon von E. Bosshard hervorgehoben worden ist.

genau unter denselben Bedingungen erfolgt. Bei dieser Gelegenheit habe ich auch eine Fehlerquelle erkannt, welche sowohl der Kubel-Tiemann'schen Methode anhaftet als auch der Schulze-Trommsdorff'schen Methode in der Art wie sie gewöhnlich ausgeführt wird, und welche bewirkt, dass die Resultate zu hoch ausfallen.

Zunächst war die Frage zu entscheiden, ob das Permanganat eine Zersetzung erleidet.

Bei Erforschung der Ursachen der Abweichungen untersuchte ich zuvörderst, welchen Einfluss Veränderungen der Kochdauer ausüben. Die Versuche wurden sowohl mit natürlichem Trinkwasser als auch mit destillirtem Wasser ausgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurden je 100 *cc* Wasser des Hackensackflusses mit 10 *cc* Schwefelsäure (1 : 3) und 10 *cc* Kaliumpermanganatlösung genau so lange gekocht, wie es in nachstehender Tabelle angegeben ist. Die Flüssigkeiten befanden sich in Erlenmeyer'schen Kölbchen von 300 *cc* Inhalt; sie wurden so schnell als möglich zum Sieden erhitzt und der Moment des Aufkochens notirt. Dann wurden die Lampen klein gedreht, so dass die Flüssigkeit im gleichförmigen, mässigen Sieden blieb und nach Ablauf der bestimmten Zeit das Kochen unterbrochen.

Hackensack (Wasserversorgung von Hoboken)

Genau	5	Minuten	gekocht	erforderte	3,75 *cc*	Kaliumpermanganatlösung
«	10	«	«	«	4,35 «	«
«	15	«	«	«	5,10 «	«
«	20	«	«	«	5,45 «	«

Croton (Wasserversorgung von New-York)

Genau	5	Minuten	gekocht	erforderte	5,30 *cc*	Kaliumpermanganatlösung
«	10	«	«	«	5,85 «	«
«	15	«	«	«	6,25 «	«
«	20	«	«	«	6,55 «	«

Croton (dieselbe Probe; wiederholt)

Genau	5	Minuten	gekocht	erforderte	5,0 *cc*	Kaliumpermanganatlösung
«	10	«	«	«	5,2 «	«
«	15	«	«	«	6,2 «	«
«	20	«	«	«	6,2 «	«

Die Bestimmung wurde dann mit derselben Probe Crotonwasser nach der Schulze-Trommsdorff'schen Methode ausgeführt, dabei wurde zu je 100 *cc* Wasser 1 *cc* einer 20 procentigen Natronlauge zugefügt.

Wiederholt (alkalische Lösung)

Genau	5 Minuten	gekocht,	verbraucht	1,7 *cc*	Chamäleonlösung
«	10 «	«	«	1,7 «	«
«	15 «	«	«	1,5 «	«
«	20 «	«	«	1,5 «	«

Da das gewöhnliche destillirte Wasser flüchtige organische Substanzen enthält, wurde zu neuen Versuchen ammoniakfreies destillirtes Wasser angewandt, d. h. solches, welches man erhält, wenn man gewöhnliches destillirtes Wasser einer erneuten Destillation unter Zusatz eines Ueberschusses von Soda unterwirft und das Destillat erst dann auffängt, wenn es mit Nessler'schem Reagens keine Reaction mehr gibt.

Ammoniakfreies destillirtes Wasser (saure Lösung).

Genau	5 Minuten	gekocht,	verbraucht	0,6 *cc*	Chamäleonlösung
«	10 «	«	«	0,6 «	«
«	15 «	«	«	0,5 «	«
«	20 «	«	«	1,5 «	«

Ammoniakfreies destillirtes Wasser (alkalische Lösung)

Genau	5 Minuten	gekocht,	verbraucht	0,8 *cc*	Chamäleonlösung
«	10 «	«	«	0,8 «	«
«	15 «	«	«	1,2 «	«
«	20 «	«	«	1,2 «	«

Möglicher Weise konnten dadurch übereinstimmendere Resultate erhalten werden, dass man statt die Flüssigkeiten zu kochen, die Kölbchen in kochendes Wasser eintauchte und sie eine bestimmte Zeit hindurch darin beliess und zwar etwas länger als erforderlich war, um das Wasser in den Kölbchen auf die höchste erreichbare Temperatur zu bringen. Es fand sich, dass dies in offenen Kölbchen 98,5°—99° war. Die in dem Kölbchen enthaltenen 100 *cc* erreichten diese Temperatur in 6—7 Minuten und verblieben constant auf derselben bis zum Verlauf von 10 Minuten, der Dauer des Versuchs.

Ammoniakfreies destillirtes Wasser (saure Lösung)

10	Minuten bei	98,50°,	verbraucht	0,30 *cc*	Chamäleonlösung
10	« «	98,75°,	«	0,35 «	«

Wie durch besonderen Versuch festgestellt wurde, waren 0,30 bis 0,35 *cc* Chamäleonlösung von der angewandten Stärke erforderlich, um den 100 *cc* Wasser die Rosafärbung zu ertheilen, welche stets als Endreaction angenommen wurde, oder mit anderen Worten, es fand unter

Ueber eine Methode der Ausscheidung und quantitativen Bestimmung des Digitalins, Digitaleïns und Digitins.

Von

R. Palm.

Von den Glykosiden ist kaum ein anderes so vielen Bearbeitungen unterworfen gewesen, um zuverlässige und bequeme Methoden der Gewinnung festzustellen, als das Digitalin. Sowohl das deutsche Verfahren zur Gewinnung desselben, als auch das prämiirte, französische Nativelle'sche, später modificirt von Binguet, sind so umständlich, kostspielig und zeitraubend, dass es wünschenswerth erschien, andere Methoden — besonders was Einfachheit der chemischen Operationen anbetrifft — ausfindig zu machen, was vorzugsweise bei Vergiftungsfällen mit Digitalis von bedeutendem Interesse wäre.

Das bisher bekannte deutsche Verfahren zur Ausscheidung des Digitalins aus der Digitalis purpurea beruht auf der Fällbarkeit desselben durch Gerbsäure; das französische dagegen gründet sich auf die Fällbarkeit des Digitalins und Digitins durch Wasser aus einem spirituösen Auszuge des Krautes, während das Digitaleïn bei diesem Processe als in Wasser leicht löslich in Lösung bleibt.

Das hier in Vorschlag zu bringende Verfahren zur Ausscheidung des Digitalins beruht auf der Fällbarkeit desselben durch Bleiessig und alkoholisches Ammon, welches Verhalten analog dem des Pikrotoxins ist.

Das allgemeine Verfahren zur Ausscheidung der Glykoside aus dem Kraute der Digitalis lässt sich in Kürze folgender Weise ausführen.

Das gröblich gepulverte Kraut wird mit Wasser erschöpfend ausgezogen, der Auszug über Thierkohle mehrere male bis zur vollständigen Entfärbung filtrirt, das Filtrat bis zur vollständigen Fällung mit einer Lösung von Bleiacetat versetzt. Die vom hierbei gebildeten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird jetzt so lange mit einer Lösung von Bleiessig und alkoholischem Ammon (12 Theile Bleiessig und 1 Theil Liquor Dzondii) versetzt, als hierbei noch ein Niederschlag erzeugt wird. Dieser letztere Niederschlag besteht nun aus Bleioxyd und den Glykosiden der Digitalis. Derselbe wird nach dem Auswaschen auf einem Filter mit Wasser zum dünnen Brei angerührt und letzterer durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas vollständig zersetzt. Der ganze Brei, bestehend aus Bleisulfid und den frei gewordenen Glykosiden wird jetzt auf ein Filter gebracht. Die hierbei abfiltrirende

Verwandlung der unterschwefligsauren in schwefelsaure Salze durch übermangansaures Kali.

Von

G. Brügelmann.

Gelegentlich der Untersuchung von Mischkrystallen aus den Natriumsalzen der unterschwefligen, Phosphor-, Salpeter-, Bor- und Essig-Säure,*) dargestellt auf Grund und zum Nachweise meines »neuen Gesetzes von der combinirten Krystallisation« (Chem. Centralbl. 1882 Nr. 33 und 1883 Nr. 30, 31 und 32), war es wünschenswerth eine Methode zur Verwandlung des unterschwefligsauren Natrons in schwefelsaures Natron durch ein solches Oxydationsmittel zu besitzen, welches einerseits die Essigsäure nicht angreift und andererseits nach seiner Einwirkung derart wieder beseitigt werden kann, dass die ursprüngliche Substanz oder Lösung, abgesehen von der in Schwefelsäure verwandelten unterschwefligen Säure, vollkommen unverändert wiedererhalten wird. Da zu diesem Zwecke weder die rothe rauchende Salpetersäure, noch das Königswasser, noch auch Chlor- oder Bromwasser, welche gemeiniglich zur Oxydation benutzt werden, brauchbar sind, wurde — mit bestem Erfolge — der bisher nicht angestellte Versuch einer Oxydation mittelst übermangansauren Kalis gemacht.

Das Verfahren ist folgendes: Von einer concentrirten, etwa kalt gesättigten Lösung von übermangansaurem Kali in Wasser wird in der Siedehitze so lange zu der Substanzlösung gegeben, bis diese eben deutlich violett gefärbt ist; hierauf wird das überschüssig zugesetzte übermangansaure Kali mit Alkohol zerstört, der entstandene Manganniederschlag abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, worauf die erhaltene Flüssigkeit, nöthigenfalls nach Verjagung des Alkohols, die gewünschte Beschaffenheit besitzt.

Das unterschwefligsaure Natron ($Na_2 S_2 \Theta_3 + 5$ aq.) wird durch übermangansaures Kali nach folgender Gleichung in schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali verwandelt:

$$2 K Mn \Theta_4 + Na_2 S_2 \Theta_3 = K_2 S\Theta_4 + Na_2 S\Theta_4 + Mn_2 \Theta_3.$$

Als Belege führe ich folgende vier Zahlen an, welche durch Bestimmung der erhaltenen Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt in bekannter Weise erhalten wurden:

*) Der Gang der Analyse ist angegeben im Chem. Centralbl. 1883 Nr. 30.

Beiträge zur Azotometrie.

Von

Carl Mohr.

Von den vielen in Vorschlag gebrachten Methoden der Stickstoffbestimmung in salpetersauren Salzen und Düngermischungen hat wohl keine so viele Anhänger und Freunde gewonnen, als die von Schlösing, Grandeau und Anderen empfohlene Reductionsmethode mit Eisenchlorür und Messen des gebildeten Stickoxydgases. Schlösing fängt das Gas über Quecksilber, Grandeau über Wasser auf. Um das Zurücksteigen in den Zersetzungskolben zu vermeiden, lässt Muntz auf der Pariser landwirthschaftlichen Versuchsstation des arts et metiers einen Strom von Kohlensäure durchgehen und letztere absorbiren durch Einführung eines kleinen Volums einer concentrirten Aetznatronlösung. Dieser sinnreiche Vorschlag erleichtert die Operation sehr, weil das Stickoxydgas sich nur sehr langsam von der Eisenoxydulverbindung losreisst. Es gehört dazu ein längeres langsames Sieden der Flüssigkeit. Hierbei leistet die Kohlensäure wesentliche Dienste, indem sie bei einiger Aufmerksamkeit erlaubt, die Operation ohne Ueberstürzung zu Ende zu führen. Ich habe indessen eine Erscheinung als einen Uebelstand des Verfahrens erkannt, dass nämlich der innere Theil der mit Natronlauge benetzten Gasbürette sich sehr bald mit Krystallen von kohlensaurem Natron überzieht, wodurch das Ablesen des Gasvolumens erschwert, ja ganz unausführbar werden kann.

Um indessen den Vortheil der Beihülfe eines Stromes von Kohlensäure bei dem gegenwärtigen Verfahren nicht zu verlieren, bediene ich mich statt des Quecksilbers oder Wassers einer mittelstarken Aetznatronlauge von 1,2—1,25 specifischem Gewicht. Eine Flüssigkeit dieser Concentration absorbirt die Kohlensäure vollständig und scheidet keine Krystalle von kohlensaurem Natron ab.

Nach dem Vorstehenden kann jeder Sachverständige seinen Apparat so einrichten, wie es dem Zwecke entsprechend ist; ich bemerke nur noch besonders, dass der durchgehende Strom von Kohlensäure gegen Ende der Zersetzung immer mehr und mehr durch Absorption verschwindet, bis schliesslich das erhaltene Gasvolum constant bleibt.

Das Manipuliren und Füllen einer Gasbürette mit Aetznatron hat etwas sehr Missliches. Diesen Uebelstand habe ich dadurch vermieden, dass ich mir eine Bürette mit einem Glashahn und einen kleinen

die 10 *cc*, die in den Raum der Zersetzungsflasche zugelassen waren, von dem erhaltenen Volum abzuziehen, um die entwickelte Menge Stickstoffgas zu erhalten.

Gefunden 44,2 — 10 = 34,20 *cc*. Dieselben berechnen sich nach Dietrich's Tabelle zu **20,356 %** Stickstoff.

Die Uebereinstimmung ist demnach eine befriedigende.

Zur Bestimmung der Weinsteinsäure im Weine.

Von

R. Kayser.

Alle Methoden der Weinsteinsäurebestimmung im Weine, welche zur Zeit allgemeine Anwendung finden, sind mehr oder minder Modificationen der Methode von Berthelot und Fleurieu, falls nicht überhaupt nach dieser Methode gearbeitet wird. Sie alle haben als Ausgangspunkt für die Bestimmung der Weinsteinsäure die Ausscheidung derselben mittelst Alkohols oder Aetheralkohols als Weinstein. Letzterer wird titrimetrisch bestimmt und aus der gebrauchten Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Alkali alsdann die Weinsteinsäure berechnet. Alle diese Methoden leiden nun, abgesehen von andern bereits bekannten Fehlerquellen, an einem Generalfehler, der in allen Fällen die Menge der Weinsteinsäure zu niedrig finden lässt. Dieser Fehler besteht in der Ausserachtlassung der in Verbindung mit Kalk als neutrales Salz abgeschiedenen Weinsteinsäure; da das neutrale Calciumtartrat, welches in allen Fällen neben dem Kaliumbitartrat ausgeschieden wird, selbstverständlich die Titerflüssigkeit nicht beeinflusst, so entgeht nothwendiger Weise die an Kalk gebundene Weinsteinsäure in der Weinsteinausscheidung der Beachtung. Die hierdurch hervorgerufenen Fehler sind sehr beträchtlich, da

$$CaO : C_4H_6O_6 = 56 : 150,$$

also 1 Theil Kalk nahezu 3 Theile (genau 2,68) Weinsteinsäure bindet.

Wie gross unter Umständen dieser Fehler sein kann, mögen folgende Beispiele zeigen, die sich auf theils jüngere, theils ältere Weine beziehen und einer grossen Reihe von Weinuntersuchungen entnommen sind, die im Verlaufe der letzten Jahre von mir mit Berücksichtigung des Kalkgehaltes ausgeführt wurden.

stellung des reinen Indigofarbstoffes auf künstlichem Wege veranlasste mich, diese Arbeit im Anfange des vorigen Jahres in der Weise zu wiederholen, dass ich vergleichende quantitative spectralanalytische Bestimmungen der käuflichen reinsten Indigotinsorten und des auf künstlichem Wege dargestellten Indigofarbstoffes anstellte. Der Güte des Herrn Professor Baeyer verdanke ich eine kleine Quantität von ihm selbst dargestellten und aus Anilin umkrystallisirten reinen künstlichen Indigofarbstoffes; von den käuflichen, aus Indigo dargestellten, reinen Indigotinsorten des Handels wurde das schon früher verwandte Indigotin Trommsdorff, sowie zwei verschiedene Indigotinsorten von Schuchardt in Görlitz untersucht.

Eine wesentliche Vervollkommnung hat in neuster Zeit die quantitative Spectralanalyse nach Vierordt durch den von A. Krüss in Hamburg construirten Spectral-Spalt mit symmetrischer Bewegung der Schneiden*) erlangt, wodurch der Vierordt'schen Methode der quantitativen Spectralanalyse der Vorrang gegenüber den Spectrophotometern von Glan und Hüfner, bei denen die Lichtschwächung durch Polarisation hervorgebracht wird, für alle Zeit gesichert ist.

Gegenüber der früher zur Beobachtung gewählten Region C 44 D—C 78 D nahm ich diesmal auf Vorschlag des Herrn Professor v. Vierordt**) die Region C 65 D—C 90 D, in welcher nach den eingehenden Untersuchungen Vierordt's über das Absorptionsspectrum der Indigblauschwefelsäure ***) das Absorptionsmaximum derselben liegt. Die Messungen selbst wurden mit einem Universalspectralapparat von A. Krüss in Hamburg †) mit dem eben erwähnten Mikrometerdoppelspalt mit symmetrischer Bewegung der Schneiden in 1 *cm* dicker Schicht ausgeführt; zur Dispersion wurde das 60 ° Prisma von schwerstem Flintglase genommen, welches bei einem Brechungsindex für E = 1,69 eine Dispersion von B bis G = 4 ° zeigt. Die früheren Bestimmungen waren mit dem beinahe um das Doppelte zerstreuenden Ruthérfor-Prisma gemacht.

Die Lösungen der Indigofarbstoffe wurden in derselben Weise wie das erste mal in mit Granaten theilweise angefüllten Gläsern mit Hülfe von reiner Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln durch 24stündige

*) Diese Zeitschrift **21**, 182.

) Diese Zeitschrift **17, 310 u. f.

***) Zeitschrift f. Biologie XI, VI.

†) Correspondenzblatt d. Vereins analyt. Chemiker 1880 No. 8.

Mit Bezug auf die früher gemachten Werthbestimmungen der verschiedenen Indigohandelssorten würden sich diese jetzt in Procenten berechnet, das reine künstliche Indigotin Baeyer = 100 angenommen, wie folgt stellen:

Indigotin Baeyer	=	100,00 %
« Trommsdorff	=	91,58 «
« sublim. Schuchardt	=	83,41 «
« sublim. selbst dargestellt	=	82,45 «
« Vierordt	=	81,95 «
« cryst. Schuchardt	=	79,08 «
Indigo Java	=	72,42 «
« Bengal fein	=	63,97 «
« Bengal mittel	=	60,47 «
« Bengal ordin.	=	20,94 «
« Guatemala	=	50,70 «
« Madras	=	23,10 «
« Manilla	=	9,41 «

Die spectralanalytische Werthbestimmung des Indigos, unter Zugrundelegung der für das reine künstliche Indigotin Baeyer ermittelten Werthe, würde, um das einzuschlagende Verfahren kurz zu recapituliren, in folgender Weise auszuführen sein:

0,5 *g* der auf das feinste zerriebenen Probe, von welcher das Uebrige zur Bestimmung der Feuchtigkeit, respective des Aschengehaltes, verwandt werden kann, werden mit 5 *cc* concentrirter Schwefelsäure nach der von Mohr in seiner Titrirmethode 1862 p. 172 angegebenen Weise durch Schütteln mit Granaten und Digestion gelöst und die resultirende Lösung zu 1 Liter verdünnt. Je nach der mehr oder minder starken Färbung der Lösung wird diese dann entsprechend verdünnt und die Lichtstärke derselben in 1 *cm* dicker Schicht gemessen. Der Extinctionscoëfficient der übrig bleibenden Lichtstärke, als Mittel einer Anzahl rasch hinter einander ausgeführter Einzelbestimmungen, multiplicirt mit der Verdünnungszahl gibt den Extinctionscoëfficienten der ursprünglichen Lösung, und da die Extinctionscoëfficienten verschieden concentrirter Lösungen desselben Körpers die Ausdrücke für den relativen Gehalt derselben sind, in einfacher Proportion den Procentgehalt an reinem Farbstoff (Indigotin) gegenüber der Normallösung von reinem Indigotin, deren Extinctionscoëfficient = 100 gesetzt wird.

Blankenese, October 1883.

Das Hygrometer im Exsiccator.

Von

Dr. E. Fleischer.

Es ist vielfach die Ansicht verbreitet, die im Exsiccator enthaltene Luft sei — sofern sie einige Stunden der trocknenden Wirkung der im Exsiccator enthaltenen Stoffe ausgesetzt war — völlig frei von Feuchtigkeit. Diese Ansicht ist aber nur bedingungsweise richtig.

Durch das Hygrometer sind wir im Stande den Trockenprocess in Zahlen zu verfolgen; und da das Lambrecht'sche Hygrometer so compendiös ist, dass es nur einen cylindrischen Raum von etwa 50 *mm* Durchmesser und 80 *mm* Höhe beansprucht, so lässt es sich in nicht allzu kleinen Exsiccatoren unterbringen und bietet dadurch noch die Annehmlichkeit, dass man das Stadium der Trockenheit im Exsiccator jeder Zeit ablesen kann ohne wiederholt wägen und dabei jedesmal das Trocknen unterbrechen zu müssen. Darüber habe ich zwar keine speciellen Versuche gemacht, kann aber auf Grund meiner Beobachtungen die Nützlichkeit des Hygrometers in den chemischen Laboratorien ganz ausser Frage stellen. Gewiss wird durch dasselbe viel unnöthige Zeit und Mühe erspart werden. So habe ich mittelst eines im Exsiccator aufgestellten Hygrometers gefunden, dass Chlorcalcium eine sehr anfechtbare Exsiccator-Substanz ist, die hinsichtlich ihrer Wirkung der concentrirten Schwefelsäure so bedeutend nachsteht, dass es für analytische Zwecke geradezu bedenklich erscheint mit Chlorcalcium im Exsiccator zu trocknen, und demnach die concentrirte Schwefelsäure ganz entschieden den Vorzug verdient. Das Chlorcalcium eignet sich zwar vortrefflich zur Wasserentziehung, wenn es von den zu trocknenden Gasen überströmt wird;*) bei einer stillstehenden Luftschicht aber, wie im Exsiccator, ist es nach meinen hygrometrischen Versuchen nicht entfernt so empfehlenswerth, als die concentrirte Schwefelsäure.

Ob diese Schlüsse begründet sind, mag der Leser aus nachfolgenden Versuchen, die er ja leicht selbst nachmachen kann, sofern er sich für 20 Mark ein Lambrecht'sches Hygrometer anschafft, beurtheilen.

*) Uebrigens hat schon in dieser Zeitschrift **4**, 177 R. Fresenius dargethan, dass Luft, welche durch Chlorcalciumröhren gestrichen ist, an Schwefelsäure noch Feuchtigkeit abgibt.

In einen Exsiccator, bestehend aus einer Glasglocke von 2266 *cc* Inhalt, welche auf einen Glasteller dicht aufgeschliffen ist und innen wie üblich ein Glasgefäss vom halben Durchmesser der Glocke und 25 *mm* Höhe zur Aufnahme von Schwefelsäure oder Chlorcalcium enthält, wurde der Lambrecht'sche Hygrometer quasi als zu trocknende Substanz gebracht. Es wurde nun zuerst in 2 Versuchen geschmolzenes Chlorcalcium und bei einem dritten Versuche concentrirte Schwefelsäure als trocknendes Medium verwandt. Die Luft im Zimmer enthielt laut Hygrometeranzeige bei Beginn der 2 Chlorcalciumversuche 62 und 65 % relative Feuchtigkeit. Die Temperatur des Zimmers war 21 ° C. Sonach enthielt 1 Cubikmeter Luft annähernd 10 *g* Wasserdampf, mithin die Exsiccatorglocke (von 2260 *cc*) nur etwa 22,6 *mg* Wasser — eine offenbar sehr geringe Menge.

Es war nun interessant am Hygrometer zu beobachten wie entsetzlich langsam das Chlorcalcium — trotzdem es in sehr gut trocknem Zustande angewandt wurde — der Luft im Exsiccator die Feuchtigkeit entzog. Das Hygrometer, welches zu Anfang 62 % zeigte, fiel erst nach vollen 2 Stunden auf 31 %. In weiteren 2 Stunden zeigte es 25 % und nach 6stündigem Trocknen las ich noch 21 % relative Feuchtigkeit ab. Tiefer sank aber die Zahl auch nach 8 Stunden nicht! so dass ich fast an der Richtigkeit des Hygrometers zweifelte. Darauf machte ich noch einen zweiten Versuch mit frischem Chlorcalcium. Aber das Resultat war fast noch schlechter; denn nachdem das Hygrometer nach 2stündigem Trocknen noch 29 % Feuchtigkeit zeigte, blieb es eine Stunde lang darauf stehen und nach weiteren 2 Stunden betrug die Feuchtigkeit immer noch 27 %.*)

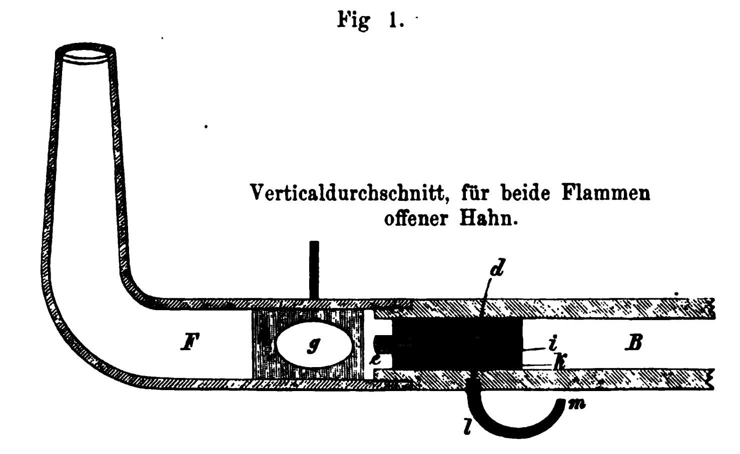
Es wurde nun ein Versuch mit Schwefelsäure von 66 ° Baumé gemacht. Hier will ich gleich bemerken, dass ich bei jedem der vorigen Versuche etwa 60 *g* geschmolzenes Chlorcalcium in haselnussgrossen Stücken angewandt hatte, hingegen bei der Trocknung mit Schwefelsäure nur etwa 20 *g* derselben in denselben Exsiccator einstellte. Die Luft im Zimmer zeigte sehr ähnliche Feuchtigkeits- und Temperatur-Verhältnisse wie bei den Chlorcalciumversuchen. Das Hygrometer gab

---

*) Hätte man also eine Substanz getrocknet, so würde sie nun keinen Gewichtsverlust mehr anzeigen und dennoch nicht ausgetrocknet sein. Ich halte demnach, wie schon oben bemerkt, die Anwendung des Chlorcalciums in Exsiccatoren für sehr bedenklich, sofern es sich um analytische Zwecke handelt.

Brennmaterials geforderten Beigaben ausgestattet ist. Das Gefäss ist aus Weissblech oder Kupfer verfertigt, oben mit einem Schraubenpfropfen versehen, kann luftdicht geschlossen werden und einen starken Druck aushalten. Es lässt sich entweder an eine Wand aufhängen oder an einem Stativ höher und niedriger stellen. Nahe am Boden des Gefässes ist das mit einem Hahn versehene Röhrenstück B (siehe Fig. 1) angeschraubt, dessen Inneres einen Docht enthält und vom Gefäss aus mit dem Brennstoff gespeist wird. Die Hahnvorrichtung befindet sich nahe an der Aussenmündung dieses Röhrenstücks, sie besteht aus einem massiven in die Röhre eingesetzten Metallstück c, das seiner Längsaxe nach eine feine Durchbohrung besitzt als Ausströmungscanal des Brennmaterials. Dieser, sowie noch ein zweiter senkrecht darauf stehender

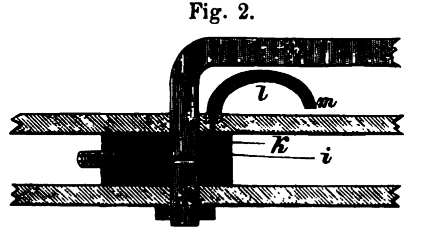
Fig 1.



Verticaldurchschnitt, für beide Flammen offener Hahn.

Canal ist durch einen in einer senkrecht darauf angebrachten Durchbohrung eingefügten, langen, massiven Metallstift d mit Querdurchbohrung und Hebelarm n (Fig. 2) absperrbar. Der Zapfen ist ausserdem noch mit einer weiter unten zu beschreibenden, besonderen, wesentlichen Vorrichtung ausgestattet. In das Mittelstück c lässt sich nach aussen ein kleiner Einsatz e (ein sogenanntes Brennerchen), der eine bis mehrere feine Durchbohrungen für den Austritt des Brennstoffs hat, einschrauben. Der

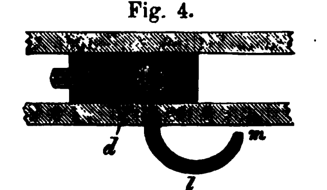
Fig. 2.



Horizontalschnitt, für beide Flammen offener Hahn.

und Vergasung des Brennmateriales fort, so dass beim Wiederöffne Hahnes auch die Hauptflamme sogleich wieder angezündet werden Die ganze Vorrichtung ist also dem Principe nach mit einem Dreiwe vergleichbar (siehe Fig. 4, sowie 2 u Eine zu grosse Spannung und in dessen etwa ein Bersten des Gefäss geschlossener Hauptleitung und beim brennen des Nebenflämmchens ist ni befürchten, weil das Gas einen Ausweg die Zweigleitung hat, auch kann man nicht zu festes Antreiben des Schr pfropfens auf dem Gefässe, beziehungsweise gelindes Lüften desselben allzustarke Spannung vermeiden. Für Fälle wo ein anhaltender, un brochener Gebrauch der Flamme stattfindet, also auch zweckmässi grösserer Behälter für das Brennmaterial angewandt wird, ist Röhrenstück B eine bedeutend grössere Länge, bis gegen 1 Mete geben worden, so dass das Gefäss nicht durch Wärmeleitung e wird, auch kann es ausserhalb des Arbeitsraumes aufgestellt un Röhre B durch die Wand geführt werden.

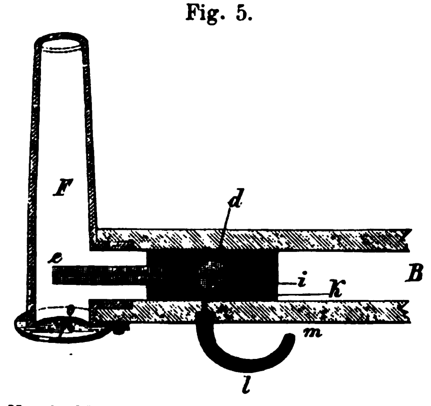
Fig. 4.



Verticaldurchschnitt, für beide Flammen geschlossener Hahn.

Auf der Mündung des I rohres F lässt sich ein Flan vertheiler anbringen. Lilie liefert solche von etwa Durchmesser mit zwei über ander angebrachten Flan kränzen. Der untere besteh 22 Flämmchen, der obere a kleineren Flämmchen. Sie nen alle ohne eine Spur von abscheidung. Die Vorrichtu also ein Ersatz für Gasöfen Erhitzen von Schalen, Glask Retorten etc.

Fig. 5.



Verticaldurchschnitt, für beide Flammen offener Hahn.

In Fig. 5 ist eine etwas abgeänderte Brennerröhre F darge welche sich an Stelle der anderen anschrauben lässt. Die Abänd besteht darin, dass das Brennereinsätzchen e in die Vertical-] hineinragt und dass der vergaste Brennstoff durch dasselbe auch i ticaler Richtung ausströmt. Ausserdem ist das Luftzugloch o nic

der Seite des Brennerrohres sondern unten und kann durch ein horizontal drehbares Plättchen p verkleinert oder auch ganz geschlossen werden. Bei geöffnetem Luftloch o wird die Luft sehr stark angesogen und die Flamme brennt mit Geräusch, ähnlich wie bei Anwendung des Gebläses, sie hat auch etwas höhere Temperatur als bei der umgebogenen Brennerröhre mit Seitenlöchern und sicher entweicht nichts von dem vergasten Brennstoff unverbrannt durch das an der Basis befindliche Luftloch o.

Der flüssige Aggregatzustand des Brennmaterials verlangt ein sorgfältigeres Beachten der Instandsetzung und des Anzündungsverfahrens der Lampe als bei der Bunsen'schen Leuchtgaslampe nöthig ist, woran man sich jedoch bei öfterem Gebrauche leicht gewöhnt. Folgendes sei hervorgehoben:

1. Das Gefäss darf nicht ganz so aufgefüllt werden, dass bei Erwärmung der Flüssigkeit durch Leitung oder Strahlung dieselbe infolge ihrer Ausdehnung sich einen Ausweg aus dem Gefässe erzwingen muss und Entflammungen verursacht.

2. Die leichte Flüchtigkeit des Brennmateriales erfordert es den Schraubenpfropfen immer einzusetzen. Zum Zweck eines gasdichten Schlusses ist ein weicher Bleiring eingeschaltet, auf den man mittelst eines Hebelarmes den Pfropf stark antreiben kann.

3. Das Vorerwärmen des Brennmateriales in Röhre B mit besonderer Lampe muss bei vollständigem Schluss der ölhaltenden Theile stattfinden, sonst fliesst noch unvergaster Brennstoff aus, verdunstet oder brennt mit russender Flamme.

4. Die Zeit des Vorerwärmens hängt von der Temperatur, die in dem betreffenden Raume herrscht, ab. Bei zu kurzem Vorerwärmen erhält man auch bei ganz offenem Hahn nur eine kleine Flamme. Aber auch für den Fall, dass man nur eine solche wünscht, soll ein starkes Vorerwärmen nicht unterlassen, sondern eine kleine Flamme durch Hahnstellung bewirkt werden. Ohne starkes Vorerwärmen ist nämlich die Gasspannung zu gering, statt Gas strömt auch Flüssigkeit heraus und die Flamme brennt leicht schon bei den Luftzuglöchern. Dies tritt auch ein, wenn man Haupt- und Nebenflamme kurze Zeit abstellt und dann ohne Vorerwärmen wieder anzünden will.

Der meist zwischen 70° und 120° siedende Brennstoff vom specifischen Gewicht 0,69 bis 0,7, welcher aus Erdölen stammt, gibt mit der Lilienfein'schen Lampe Temperaturen und Hitzeffecte, die den-

jenigen, welche die Bunsen'schen Lampen mit Leuchtgas liefern, nahe kommen.

Bei Anwendung des Luftgebläses und eines etwas weiteren oder mehrfach durchbohrten Brennereinsätzchens e lassen sich Röhren von schwer schmelzbarem Kaliglas von den Dimensionen, wie sie zu Elementaranalysen gebraucht werden, ausziehen und biegen. Um Glasröhren auf längere Strecken zu erhitzen, kann mittelst Specksteinschnittbrenners eine breite, blasende Flamme von bedeutendem Hitzgrade hergestellt werden, die auch wieder in eine Beleuchtungsflamme verändert werden kann.

Es wurde bestimmt, dass nach gutem Vorerwärmen in 5 Minuten etwa 7 *g* Brennmaterial verbraucht wurden, wodurch in einem kleinen Wasserbade 70 *g* Wasser verdampft worden waren. Dabei war der Hahn ganz geöffnet und ein Brennereinsätzchen mit etwas weiter Durchbohrung angewendet worden. Für die Stunde berechnet sich daraus ein Verbrauch von etwa $^1/_8$ Liter Brennstoff im Werthe von etwa 5 Pfennigen.*)

Spirituslampe mit constantem Niveau.

Von

C. Reinhardt.

Noch nicht jedes Laboratorium ist in der glücklichen Lage, Leuchtgas als Brennstoff zu besitzen, sondern muss sich mit einem liquiden Brennmaterial, dem Spiritus, behelfen.

Unsere Spirituslampen haben indessen den grossen Nachtheil einer zu kurzen Brenndauer und des damit verbundenen variablen Heizeffectes aufzuweisen. — Luftbäder etc. ordentlich damit zu heizen, war ohne stetige Wartung der Lampen gar nicht möglich. — Schon lange war ich darauf bedacht gewesen, Lampen mit constantem Niveau und grossem Spiritusreservoir zu construiren und hat schliesslich nachstehende Construction sich seit langer Gebrauchszeit als sehr praktisch erwiesen.

Der Hauptvortheil dieser Lampe ist, dass sie ohne jede Wartung stundenlang ununterbrochen eine constante Temperatur gibt.

---

*) Die Lampe ist zu beziehen von C. Lilienfein, Rosengasse, in Stuttgart.

der Lampe H ist bedingt durch die höhere oder tiefere Stellung de Luftrohres g. Hat man g passend gestellt, so können nun f und k ge öffnet werden, es tritt durch m nach l und von da durch g Luft in da Reservoir a, der Spiritus tritt durch e in die Lampe so lange, bi das Niveau den Luftzutritt durch g abschliesst. — In dem Maasse, al Spiritus verbrennt, sinkt natürlich das Niveau n, es tritt durch g Luf ein und die Speisung geht vor sich.

Heut zu Tage sind es meist nur noch Hüttenlaboratorien, welch an Stelle des Leuchtgases Spiritus zu brennen genöthigt sind und fü diese wird eine derartige Lampenconstruction willkommen sein.*)

Actiengesellschaft Vulkan in Duisburg-Hochfeld.

Das Numeriren der Porzellantiegel.

Von

C. Reinhardt.

Hat man eine grössere Anzahl von Niederschlägen zu glühen, ode hat man, was auf Hüttenwerken viel vorzukommen pflegt, viele Ascher bestimmungen in Kohlen oder Cokes auf einmal auszuführen, so empfieh es sich, ja es ist sogar absolut nöthig, die Tiegel zu bezeichnen, sie z numeriren; ohne dieses sind Verwechslungen unausbleiblich.

Ich bediene mich einer recht guten, sehr zu empfehlenden Method Porzellantiegel mit sehr dauerhaften, in Säuren unlöslichen Nummer zu bezeichnen und zwar unter Anwendung von Schmelzfarben analo der Porzellanmalerei. Die Schmelzfarben, bestehend aus Kieselsäure, Me nige, Borsäure und einem färbenden Metalloxyde, Chromoxyd, Kobal oxydul etc., sind von jeder Porzellanfabrik zu beziehen. — 10 *g* reiche hin, eine Unmenge von Tiegeln zu bezeichnen. — Die Sache ist seh einfach:

In einem Achatmörser wird etwas fein pulverisirte Schmelzfarb mit etwas Anis- oder Lavendelöl auf's feinste zu einem dicklichen Bre gerieben. Mittelst eines ganz dünnen, nicht zu langen Haarpinsels mal

*) Die Lampe kann von mir bezogen werden; Preis Mark 20.—
C. Reinhardt.

falls recht gut, nur kann ich eine Zeitersparniss nach dieser neuen Methode nicht erkennen, wohl aber wird sich dieselbe empfehlen durch die geringen Kosten, welche sie verursacht.

Hamburg, 12. October 1883.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Analysen von reinen Naturweinen.

Von

R. Fresenius und **E. Borgmann.**

Im Anschluss an unsere frühere Mittheilung*) lassen wir nachstehend wieder die Analysenresultate einer Anzahl notorisch reiner Naturweine folgen.

Die bei der Untersuchung angewandten Methoden waren dieselben, welche wir früher beschrieben haben und müssen wir nur hinzufügen, dass die Bestimmung des Weinsteins auf folgende Art vorgenommen wurde: 50 *cc* Wein wurden auf dem Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft und nach dem Erkalten circa 70 *cc* Weingeist (96 %) unter beständigem Umrühren zugegossen. Hatte sich an dem Glasstabe ein Theil der ausgeschiedenen Masse zusammengeballt, so wurde derselbe in einer ganz geringen Menge von heissem Wasser gelöst und der Hauptmasse wieder zugegeben. Nach 12stündigem Stehen wurde filtrirt, die ausgeschiedene Masse mit Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirte, erstere in heissem Wasser gelöst und mit $^{1}/_{10}$ Normalnatronlauge titrirt.

---

*) Diese Zeitschrift **22**, 46.

II. Frankenweine.

Lfd. No.	Bezeichnung und Jahrgang	Traubensorte	Specifisches Gewicht bei 15°C	100 cc enthalten Gramme														Polarisation
				Alkohol	Extract	Mineralstoffe	Freie Säure	Fixe Säure*)	Flüchtige Säure**)	Weinstein	Glycerin	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Chlor	Kali	Kalk	Magnesia	
	a. Weissweine von dem Bürgerspital in Würzburg.																	
7.	1876 Harfe A.	—	0,9956	8,32	2,32	0,19	0,59	0,42	0,17	0,16	0,75	0,042	0,038	—	0,088	—	—	± 0
8.	1874 Stein B.	—	0,9952	7,80	2,19	0,19	0,63	0,41	0,22	0,14	0,85	0,048	0,036	—	0,069	—	—	± 0
9.	1878 Harfe.	—	0,9967	8,39	2,63	0,23	0,60	0,54	0,06	0,14	1,03	0,041	0,042	0,003	—	0,016	0,015	± 0
10.	1878 Lindlesberg.	—	0,9975	7,56	2,47	0,21	0,61	0,53	0,08	—	0,81	0,036	0,042	0,002	—	0,014	0,017	± 0
11.	1878 Klinge.	—	0,9990	7,15	2,67	0,23	0,61	0,54	0,07	0,15	0,86	0,044	0,037	0,002	0,126	0,012	0,015	± 0
	b. Weissweine von Herrn K. Neuland, Würzburg.																	
12.	1868 Stein.	gemischter Rebsatz	0,9950	8,41	2,15	0,22	0,67	0,62	0,05	0,28	0,82	0,063	0,037	0,005	—	0,012	0,017	± 0
13.	1874 Neuberg.	„	0,9953	8,51	2,25	0,25	0,65	0,58	0,07	0,31	1,00	0,072	0,045	0,003	0,100	0,013	0,016	± 0
14.	1874 Stein.	„	0,9940	8,32	2,07	0,22	0,56	0,52	0,04	0,19	0,80	0,057	0,036	0,004	0,092	0,007	0,013	± 0
15.	1878 Leisten A.	„	0,9963	8,12	2,53	0,19	0,55	0,52	0,03	0,19	1,16	0,048	0,023	0,004	0,073	0,010	0,015	± 0
16.	1878 Leisten B.	„	0,9952	7,82	2,22	0,16	0,61	0,58	0,03	0,19	0.78	0,023	0,029	0,003	—	0,015	0,016	± 0
17.	1878 Spielberg	Riesling	0,9963	8,20	2,57	0,19	0,60	0,54	0,06	0,24	1,18	0,043	0,028	0,005	0,079	0,009	0,018	± 0

*) Die Bestimmung geschah nach der von Nessler und Barth angegebenen Methode durch Eindampfen von 20 cc Wein zur Syrupconsistenz

Von der Besprechung der gegenseitigen Verhältnisse aller einzelnen Weinbestandtheile zu einander, wollen wir für dieses Mal absehen und nur die Grenz- und Mittelwerthe der einzelnen Bestandtheile, sowie das Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin, wie solches aus den vorstehenden Analysen resultirt, angeben. Wenn wir die Untersuchung auf eine noch grössere Anzahl von Naturweinen ausgedehnt haben, werden wir auf diese Verhältnisse zurückkommen.

A. Grenz- und Mittelwerthe der untersuchten Traubenweine im Allgemeinen.

100 *cc* enthalten Gramme

	Maxima	Minima	Mittel
Alkohol	12,49	4,66	7,71
Extract*)	6,80	1,96	2,75
Freie Säure	1,48	0,55	0,73
Mineralstoffe	0,33	0,16	0,23
Glycerin	1,18	0,47	0,79
Schwefelsäure	0,072	0,009	0,038
Phosphorsäure	0,077	0,023	0,040
Kalk	0,037	0,005	0,018
Magnesia	0,029	0,013	0,018
Kali	0,123	0,069	0,092
Chlor	0,009	0,002	0,004
Weinstein	0,31	0,14	0,20

B. Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin.

	Alkohol		Glycerin
Maximum	100	:	14,4
Minimum	100	:	7,3
Mittel aus allen Weinen	100	:	10,4

*) Das Maximum und Mittel liegt hoch, da die Weine No. 18 und 19 noch unvergohrenen Zucker enthielten.

Ueber die Löslichkeit des Glases in verschiedenen Reagentien,*) namentlich in Ammon und Schwefelammonium, hat Richard Cowper**) Versuche angestellt. Er ging dabei von einem Ammon aus, das 0,88 specifisches Gewicht hatte, und das beim Verdampfen von 100 *cc* in einer Platinschale einen Rückstand von 0,0015 *g* lieferte. Er schmolz in Röhren aus böhmischem Glas reines Wasser, Schwefelwasserstoffwasser, Ammon und Schwefelammonium — letztere beiden in verschiedener Concentration — ein und erhitzte sie 6 Tage lang auf 100°, dann dampfte er die Lösungen, eventuell nach Neutralisation mit Salzsäure, in einer Platinschale zur Trockne, glühte und wog. Die Rückstände, bezogen auf 100 *cc* Reagens, betrugen in zwei Versuchsreihen A und B:

Reagens		Milligr. Rückstand aus 100 *cc* Lösung A	B
Wasser		8,0	10,0
Schwefelwasserstoffwasser		12,5	8,7
Schwefelammonium (verdünnt)	aus Ammon von 0,982 spec. Gew.	49,6	52,5
Schwefelammonium (concentrirt)	« « « 0,88 « «	34,0	47,2
Ammon (verdünnt)	« 0,982 « «	25,8	42,5
Ammon (concentrirt)	« 0,88 « «	7,5	7,7
Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium	aus Ammon « 0,982 « «	—	51,2

Es geht hieraus hervor, dass Schwefelammonium mehr aus dem Glas aufnimmt wie Ammon und dass beide in verdünntem Zustande stärker einwirken als in concentrirterem.

Um zu constatiren, bei welcher Verdünnung das Maximum der Einwirkung auftritt, machte der Verfasser eine dritte Reihe von Versuchen mit verschiedenen Mischungen von Ammon und Wasser und glaubt, daraus schliessen zu sollen, dass eine Mischung von 1 Volumen Ammoniakflüssigkeit von 0,88 specifischem Gewicht und 5 Volumen Wasser am stärksten einwirkt. Den beim Verdampfen der Lösungen bleibenden Rückstand fand der Verfasser folgendermaassen zusammengesetzt:

---

*) Vergl. auch diese Zeitschrift **4**, 66, **8**, 434 und R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse 6. Auflage, Bd. 1, p. 82.

) Journ. of the chemical society **41, 254.

Apparate zur Bestimmung des specifischen Gewichtes. Eine Modification des Sprengel'schen Apparates*) hat W. W. Nicol**) beschrieben. Der Verfasser gibt demselben, wenn er nur für Flüssigkeiten dienen soll, die in Figur 8 dargestellte Form. Die Handhabung ist ganz dieselbe wie bei dem ursprünglichen Sprengel'schen Apparat. Will man das specifische Gewicht fester, in Wasser löslicher Körper bestimmen, so bedient man sich nach Nicol des in Figur 9 dargestellten Apparates. Man bringt dann den festen Körper durch die seitliche Oeffnung D in den Apparat, schmilzt hierauf das seitliche Rohr zu und wägt. Dann füllt man das ganze Rohr bis zur Marke bei C mit Steinöl, indem man die Spitze A in diese Flüssigkeit eintaucht und an B mit einem Kautschukschlauch saugt. Nun wägt man wieder, entfernt das Steinöl, wäscht mit Wasser völlig aus, trocknet den Apparat, wägt ihn leer und wägt ihn schliesslich noch einmal mit ausgekochtem Wasser und einmal mit Steinöl gefüllt. Die Operation ist erheblich umständlicher als bei der gewöhnlichen Form von Pyknometern, soll aber dafür auch viel genauere Resultate ergeben.

Fig. 8.

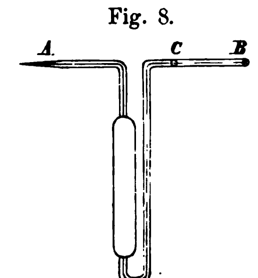
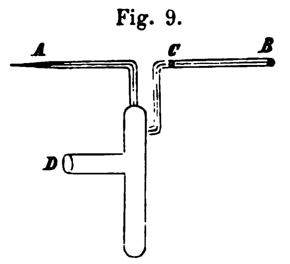


Fig. 9.



Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes mit Hülfe des Pyknometers kann, wie S. Pagliani***) mittheilt, wenn das Instrument aus sehr dünnem Glase besteht, schon durch einen geringen Druck auf den Boden eine merkliche Deformation des Gefässes respective eine Niveauänderung eintreten, so dass dadurch Fehler entstehen können.

Einen modificirten Kühler empfiehlt W. A. Shenstone.†) Die Vorzüge desselben bestehen hauptsächlich darin, dass er wenig Raum einnimmt und dass er sich mit grosser Leichtigkeit erst als Rückflusskühler und dann als Destillationskühler benutzen lässt, ohne dass man an dem Apparate selbst wesentliche Umgestaltungen vornehmen muss.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 162.

) Chem. News **47, 85.

***) Riv. Scient. Industr. **15**, 27; durch Beibl. z. d. Ann. der Phys. u. Chemie **7**, 419.

†) Journ. of the chem. soc. 1883, p. 123.

ebenfalls abschliessbares Kautschukschlauchstückchen mit einer Glasspitze verbunden.*)

Bei der Ausführung einer Analyse wird das Eudiometer zunächst über Wasser in einer pneumatischen Wanne in gewöhnlicher Weise mit dem Gas gefüllt, dann zur Messung mittelst eines an einem langen Draht befestigten Schälchens in einen hohen Cylinder mit Wasser gebracht. Nachdem es wieder in die pneumatische Wanne übergeführt ist, wird der Stopfen unter Wasser eingesetzt und nun der Abschluss nach der evacuirten Flasche hin geöffnet. Das Wasser aus dem unteren Theile des Eudiometers wird dadurch fast völlig in diese Flasche übergesaugt, doch darf man nicht alles absaugen, damit das Gas noch abgesperrt bleibt. Hebt man jetzt das wieder ganz abgeschlossene Eudiometer aus dem Wasser heraus und taucht die Spitze des nach unten führenden Rohres in ein Gefäss mit einer Absorptionsflüssigkeit, so tritt dieselbe, sobald man den Verschluss öffnet, in das Eudiometer ein, in welchem sich das Gas ja unter einem geringeren Druck befindet. Ist die Absorption, welche man durch die betreffende Flüssigkeit ausführen will, beendigt, so saugt man in oben beschriebener Weise die Absorptionslösung in die evacuirte Flasche und lässt durch die Spitze Wasser in das Eudiometer treten, mit dem man dann die noch an den Wänden haftenden Theile der Flüssigkeit wegwascht. Das Waschwasser erneuert man je nach Bedürfniss noch mehrmals und misst nun in oben angedeuteter Weise den nicht absorbirten Gasrest, den man in derselben Art mit noch verschiedenen anderen Absorptionsflüssigkeiten behandeln kann. Nach den Angaben des Verfassers soll man bei einiger Sorgfalt bei dieser Art der Ausführung recht gute Resultate erhalten.

Die Operation erinnert in mancher Hinsicht an die von Raoult**) und Bunte***) angegebene Handhabungsweise ihrer Gasbüretten.

Die Bunte'sche Gasbürette hat H. v. Jüptner†) neuerdings

---

*) Die Abschlüsse können auf jede beliebige Art (durch einen Quetschhahn etc.) herbeigeführt werden. Der Verfasser bedient sich eines den Schlauch ganz ausfüllenden Stückchens Glasstab, neben dem, wenn man den Schlauch zwischen zwei Fingern drückt, ein Canal entsteht, durch den Flüssigkeiten circuliren können.

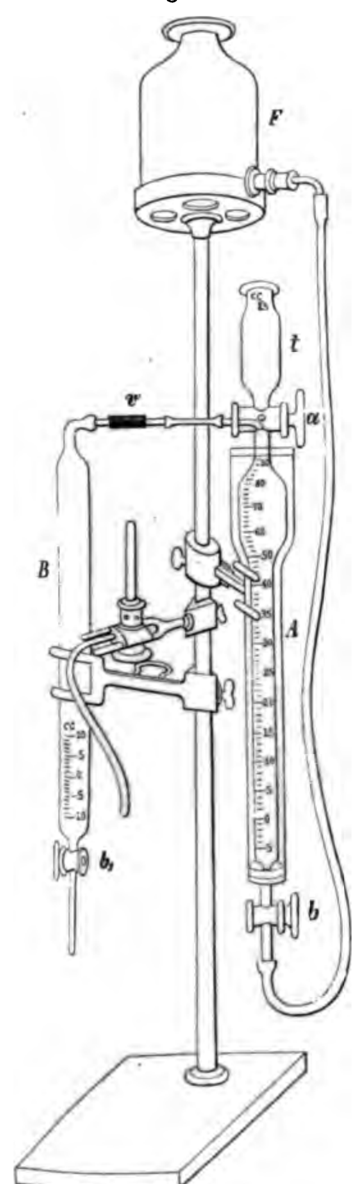
) Vergl. diese Zeitschrift **17, 330.

***) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 332.

†) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen **30**, 572 und 593; durch Chem. Centralblatt [3. F.] **14**, 360.

was abgeändert, um sie auch zur Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen benutzen zu können. Sie erhält dadurch die in Fig. 11 abgebildete Form. Ausserdem empfiehlt v. Jüptner auch eine etwas andere Handhabungsweise, als sie ursprünglich von Bunte angegeben ist. Von diesen letzteren Vorschlägen will ich als wesentlich hier nur erwähnen, dass der Verfasser die Absorptionsflüssigkeit nicht in der Art wie Bunte in die Bürette bringt, sondern analog der von Raoult angegebenen Weise. Er füllt sie nämlich in den Trichteraufsatz, stellt den Hahn a so, dass der Trichteraufsatz mit der eigentlichen (unten Wasser enthaltenden) Bürette communicirt und öffnet den Hahn b, von dem der nach F führende Schlauch abgenommen ist.

Fig. 11.



Um die Kohlenwasserstoffe und den Wasserstoff zu bestimmen, bedient sich der Verfasser nach dem Vorgange von Hempel, Winkler, Lunge und Anderen des Palladiumdrahtes und bringt zu dem Ende an dem ursprünglichen Apparate noch einige in Fig. 11 abgebildete Theile an, nämlich das mit Palladiumdraht gefüllte Verbrennungsröhrchen v, die zur Erhitzung desselben bestimmte Lampe und ein Saugrohr B. Letzteres wird anfangs mit Wasser gefüllt. Verbindet man durch Oeffnen von b die Bürette A mit dem Wassergefäss F, stellt a so, dass das Trichterrohr t von der Bürette A abgeschlossen, letztere dagegen mit B verbunden ist, und öffnet nun b_1, so

tritt das Gas sämmtlich nach B und passirt dabei das erhitzte Röhrchen v. Hat man vorher dem Gas ein genügendes Quantum Luft oder Sauerstoff zugemischt, so wird aller Wasserstoff und Kohlenwasserstoff verbrannt. Man saugt nun durch Tieferstellen von F und Eintauchen von b_1 in Wasser (worauf man diesen Hahn dann öffnet) das Gas wieder in die Bürette zurück, misst es, absorbirt die Kohlensäure und misst wieder. Schliesslich muss man sich überzeugen, ob noch unverbrauchter Sauerstoff vorhanden ist. Sollte das nicht der Fall sein, so muss man neuerdings Luft oder Sauerstoff zutreten lassen und nochmals in der angegebenen Weise verfahren.

Eine besondere Form von Gasometern ist von L. G. de Saint-Martin*) empfohlen worden. Fig. 12 zeigt die Einrichtung des Apparates. Derselbe ist den bei der Gasfabrikation im Grossen gebräuchlichen Gasbehältern nachgebildet und unterscheidet sich von den gewöhnlichen Glockengasometern dadurch, dass die Glocke nicht einfach in einen Cylinder mit Wasser eintaucht, sondern in einen ringförmigen Raum, der durch zwei concentrische Cylinder gebildet wird, die in der durch Fig. 13 veranschaulichten Weise verbunden sind. Mit diesem ringförmigen Raume steht noch ein kleiner Behälter in Verbindung, der dazu dient, die Absperrflüssigkeit stets auf gleichem Niveau zu erhalten, einerlei, ob die Glocke hoch oder tief steht. Hierdurch ist es möglich, nur wenig Sperrflüssigkeit anzuwenden und somit die Absorption und die Diffusion fremder Gase auf ein Minimum zu beschränken. Die Glocke

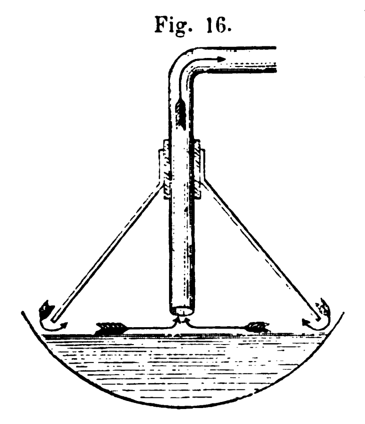
Fig. 12.



*) Bulletin de la société chimique de Paris 39, 377.

Trichter mit weiter, bis auf ein kurzes Stück abgesprengter Röhre und einem in den Trichter eingefügten Glasrohr, welches mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt wird. Spannt man den Trichter in der aus der Figur ersichtlichen Weise nahe der Oberfläche der zu verdampfenden Flüssigkeit ein, so entsteht ein Luftstrom, der den durch die langen Pfeile angedeuteten Weg über die ganze Flüssigkeit nehmen muss und nicht der Richtung der seitlichen Pfeile folgen kann, wie es bei Anwendung eines einfachen Trichters der Fall wäre.*)

Fig. 16.



Als Retortenbeschlag empfiehlt Eugen Schaal**) statt des mit Kuhhaaren oder Asbest gemengten Lehms eine Mischung von etwa 1 Gewichtstheil Infusorienerde und 4—4,5 Gewichtstheilen Wasserglas. Ganz genau lassen sich die Zahlen wegen des wechselnden Feuchtigkeitsgehaltes der Infusorienerde und wegen der wechselnden Stärke des Wasserglases nicht angeben. Die Mischung muss einen etwas elastischen, weichen und doch fliessenden Teig bilden und danach sind eben die Verhältnisse zu wählen. Mit diesem Teig überzieht man die zu schützenden Gegenstände $^1/_2$—1 *cm* dick und lässt dann bei nicht zu hoher Temperatur trocknen.***)

Der so erhaltene Beschlag ist sehr fest und gar nicht geneigt, Risse zu bekommen; sollte sich einmal doch ein solcher zeigen, so lässt er sich mit der Masse einfach wieder verschmieren. Der Verfasser hat selbst bereits gesprungene (aber allerdings dickwandige) Retorten, die auf diese Weise beschlagen waren, auf 400—500° und bei annäherndem Vacuum erhitzt, ohne dass die Retorten platzten. Will man einzelne Theile der Retorte durchscheinend behalten, so kann man auf diese auch wiederholt dünne Schichten von Wasserglas allein auftragen und jedesmal vorher austrocknen lassen; man erhält dann auch für diese Theile einen leidlichen Schutz.

---

*) Vergl. auch diese Zeitschrift **12**, 181; **18**, 87; **21**, 96 und **22**, 416.

) Chem. Centralblatt [3. F.] **14, 349.

***) Erhitzt man dabei zu stark, so bilden sich Blasen in der Masse.

hervor, wenn eben das Ammon ganz abgestumpft ist. Destillirt man diese Flüssigkeit, fängt das Destillat in Salzsäure auf, zieht mit absolutem Alkohol aus, verjagt aus der alkoholischen Lösung den Alkohol und fällt mit Platinchlorid, so erhält man nach dem Auskrystallisiren des Platinsalmiaks das Platin-Pyridindoppelchlorid in charakteristischen, orangerothen Krystallen, die in heissem Wasser leicht löslich sind, sich aber beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung eines schwer löslichen, hellgelben Platinchlorürdoppelsalzes zersetzen. Im Anschluss daran berichtet er, dass nach einer Mittheilung von Bannow auch häufig Pyrrol im rohen Ammoniak vorzukommen scheint, wenigstens sollen viele Sorten rohen Ammoniaks sich beim Uebersättigen mit Säuren roth färben und beim Destilliren zuletzt nach Pyrrol riechen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Als Reagens auf Kaliumverbindungen wendet Giacomo Campari*) das unterschwefligsaure Wismuthoxyd-Natron an. Dasselbe gibt mit Kalisalzen versetzt das entsprechende Kalidoppelsalz, welches dadurch ausgezeichnet ist, dass es in starkem Weingeist vollständig unlöslich ist und eine lebhaft citronengelbe Farbe besitzt.

Man bereitet sich das Reagens, indem man einerseits einen Theil basisch salpetersaures Wismuthoxyd bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst wenig Salzsäure löst, andererseits 2 Theile krystallisirtes unterschwefligsaures Natron in möglichst wenig Wasser löst und nun beide Lösungen auf ein gleiches, möglichst geringes Volumen bringt. Im Bedarfsfalle werden von jeder dieser Lösungen 2—3 Tropfen gemischt und mit 5 *cc* Alkohol verdünnt. Man erhält so eine farblose, klare Flüssigkeit, welche mit Kalisalzen die oben beschriebene Reaction gibt.

Eine Methode zur Bestimmung des Gehaltes an Manganhyperoxyd in Braunsteinen gründet J. W. Chalmers Harvey**) auf folgende Reactionen:

*) Annali di Chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina **75**, 150. — Archiv der Pharmacie [3. R.] **21**, 67.

) Chem. News **47, 2; vom Verfasser eingesandt.

Erhitzt man Manganhyperoxyd mit überschüssigem Zinnchlorür und etwas Salzsäure, so findet folgende Umsetzung statt:

$$Mn\,O_2 + Sn\,Cl + 2\,H\,Cl = Mn\,Cl + Sn\,Cl_2 + 2\,HO.$$

Fügt man nun Eisenchlorid im Ueberschuss zu, so wird zur Oxydation des noch vorhandenen Zinnchlorürs eine gewisse Menge Eisenchlorid verbraucht, nach der Gleichung:

$$Sn\,Cl + Fe_2\,Cl_3 = Sn\,Cl_2 + 2\,Fe\,Cl.$$

Misst man also zweimal dieselbe Menge einer Zinnchlorürlösung ab und erhitzt den einen Theil gelinde mit überschüssigem Eisenchlorid, so ergibt sich durch Titration mit saurem chromsaurem Kali eine gewisse Menge Eisenoxydul; erhitzt man weiter den anderen Theil mit Manganhyperoxyd und Salzsäure und fügt, nachdem das Manganhyperoxyd gelöst ist, Eisenchlorid im Ueberschuss zu, so lässt sich gleichfalls, wenn überschüssige Zinnchlorürlösung angewandt wurde, mit saurem chromsaurem Kali eine gewisse Menge Eisenoxydul titrimetrisch bestimmen. Und zwar findet man im zweiten Fall, der oxydirenden Wirkung des vorhandenen Manganhyperoxyds entsprechend, weniger Eisenoxydul. Rechnet man nun diese Menge Eisenoxydul, welche sich aus dem Unterschied des Verbrauches an saurem chromsaurem Kali bei beiden Titrationen ergibt, auf metallisches Eisen um, so zeigen zwei Aequivalente $Fe = 56$ ein Aequivalent $Mn\,O_2 = 43{,}5$ an.

Als Maassflüssigkeiten sind erforderlich:

1. Eine Lösung von saurem chromsaurem Kali, welche in 2 *l* 30 *g* reines Salz enthält. Von dieser Lösung entspricht 1 *cc* 0,017 *g* Fe und 0,013205 *g* $Mn\,O_2$.
2. Eine Lösung von Zinnchlorür, welche man bereitet, indem man 180 *g* in Salzsäure unter Erwärmen löst und die Lösung auf 2 *l* auffüllt.
3. Eine Eisenchloridlösung. Dieselbe soll ungefähr 60 *g* Eisen im Liter enthalten.

Die Art der Ausführung ergibt sich bereits aus dem oben Gesagten, und will ich nur erwähnen, dass Harvey bei seinen Versuchen folgendes Verhältniss einhielt:

1 *g* fein gepulverten Braunstein,
10 *cc* Zinnchlorürlösung,
15 « Salzsäure.

Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen befriedigende Uebereinstimmung.

Zur Trennung des Nickels vom Kobalt hat A. Terréil*) eine Methode veröffentlicht, welche darauf beruht, dass das Kobalt, nachdem in der ammoniakalischen Lösung der Oxydule mit übermangansaurem Kali**) oxydirt wurde, als Roseokobaltchlorid abgeschieden wird.

M. G. Delvaux***) hat weiter ein ähnliches Verfahren empfohlen; er führt in der ammoniakalischen Lösung der Oxydule das Kobalt durch übermangansaures Kali in eine durch Kalilauge nicht fällbare Kobaltammoniakverbindung über und schlägt das Nickel neben Mangan mit Kalilauge nieder.

G. Vortmann†) ändert nun die Methode Delvaux's dahin ab, dass er als Oxydationsmittel unterchlorigsaures Natron anwendet. Versetzt man nach seinen Versuchen eine ammoniakalische, Salmiak enthaltende Kobaltlösung mit unterchlorigsaurem Natron, so erfolgt schon in der Kälte nach kurzer Zeit vollständige Oxydation, was man daran erkennt, dass die Lösung sich tief roth färbt, und auf Zusatz von viel Wasser kein basisches Kobaltsalz mehr niederfällt. Wird die Lösung gekocht, so geht die Oxydation noch schneller vor sich; nach wenigen Minuten nimmt die Lösung eine dunkelrothgelbe Farbe an und enthält nun das Kobalt hauptsächlich als Luteosalz. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser und setzt etwas Kalilauge hinzu, so bleibt die Flüssigkeit, falls sie nur Kobalt enthielt, selbst nach mehrtägigem Stehen klar, enthielt sie jedoch etwas Nickel, so scheidet sich dieses nach wenigen Minuten als Oxydulhydrat ab. Es lassen sich auf diese Weise selbst Spuren von Nickel in Kobaltsalzen nachweisen. Umgekehrt kann man aber auch sehr geringe Mengen Kobalt neben Nickel finden. Die ammoniakalische Lösung der Nickelsalze zeigt nämlich bei Gegenwart sehr geringer Mengen von Kobalt nach dem Behandeln mit unterchlorigsaurem Natron in der Kälte eine deutlich rothviolette Färbung. Ist diese nicht scharf zu erkennen, so filtrirt man den nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kalilauge gefällten Niederschlag ab und beobachtet dann im Filtrate eine schwache, gelbe Färbung. Sind nur äusserst geringe Mengen von Kobalt zugegen, so kann das Filtrat

*) Compt. rend. **62**, 139. — Diese Zeitschrift **5**, 113.

**) Nach den Angaben Terreil's kann man das übermangansaure Kali auch durch unterchlorigsaures Natron ersetzen.

***) Compt. rend. **92**, 723. — Diese Zeitschrift **21**, 111.

†) Monatshefte für Chemie **4**, 1. — Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **87**, II. Abth., 98; vom Verfasser eingesandt.

farblos sein, gibt aber beim Erwärmen mit wenig Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkobalt.

Bei dieser Reaction ist darauf zu achten, dass Nickeloxydulhydrat auch bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge von Ammoniak spurenweise gelöst wird, und man daher von Anfang an keinen zu grossen Ammoniaküberschuss anwenden darf.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Urans hat Anton Bělohoubek*) empfohlen, die saure Lösung der Uranoxydsalze mit Zink zu reduciren und das gebildete Uranoxydul mit übermangansaurem Kali zu titriren. Nach seinen Versuchen kann man die Bestimmung in schwefelsaurer, wie in salzsaurer Lösung mit gleich befriedigendem Resultat ausführen.

O. Follenius**) stellte den Einfluss fest, welchen bei obiger Methode die Gegenwart von Salzsäure ausübt, indem er zu der Auflösung des schwefelsauren Uranoxyduls wechselnde Mengen von Salzsäure fügte. Aus seinen Versuchen ergab sich, dass, wenn grössere Mengen Salzsäure zugegen sind, in Folge des Auftretens von freiem Chlor zu hohe Werthe für den Urangehalt gefunden werden.

Clemens Zimmermann***) theilt nun mit, dass wohl die Uranoxydsalze in schwefelsaurer Lösung durch Zink nur zu Oxydulsalzen reducirt werden und sich auf's Schärfste mittelst Chamäleonlösung bestimmen lassen, dass aber in salzsaurer Lösung die Uranoxydsalze in Uransubchlorür $Ur_4 Cl_3$ übergeführt werden, welches sich durch ausserordentliche Unbeständigkeit auszeichnet. Trotzdem ist nach den Angaben Zimmermann's die maassanalytische Bestimmung des Urans mittelst Chamäleonlösung auch in salzsaurer Lösung möglich, sofern man den Zutritt der Luft bei der Titration ausschliesst und den störenden Einfluss der Salzsäure durch Zusatz von schwefelsaurem Manganoxydul beseitigt, wie dies Zimmermann†) zur maassanalytischen Bestimmung des Eisenoxyduls in salzsaurer Lösung mittelst übermangansauren Kalis gleichfalls empfohlen hat.

Zur Ausführung reducirt der Verfasser die vorliegende Uranoxydverbindung, indem er sie in einem Kölbchen, das mit einem Bunsen'

*) Diese Zeitschrift 6, 120.

**) Diese Zeitschrift 11, 179.

***) Liebig's Ann. d. Chemie 213, 285; vom Verfasser eingesandt.

†) Diese Zeitschrift 21, 108; vergl. auch F. Kessler, diese Zeitschrift 21, 381.

schen Ventil verschlossen ist, mit Zink und Salzsäure erwärmt. Die gelbe Farbe der Lösung geht dann in Grün über, welche Farbe dem Uranoxydulsalz entspricht; allmählich verändert sich aber auch diese wieder in Schmutzigrün, Schmutzigbraun etc., bis schliesslich die Flüssigkeit sich prachtvoll roth färbt. Sobald dieser Punkt eingetreten und keine Veränderung der Farbe mehr zu beobachten ist, darf man die Reduction als beendet betrachten.

Man gibt nun in eine Porzellanschale eine bekannte, zur Oxydation des gebildeten Uransubchlorürs mehr als hinreichende Menge Chamäleonlösung, säuert dieselbe mit Schwefelsäure stark an, fügt schwefelsaures Manganoxydul hinzu und giesst rasch in die so vorbereitete Flüssigkeit die reducirte, noch heisse Lösung ein. Den Ueberschuss an Chamäleonlösung nimmt man hierauf mittelst einer Eisenvitriollösung, die au die Chamäleonlösung gestellt ist, weg und titrirt schliesslich wieder mit übermangansaurem Kali auf schwache Röthung als Endpunkt ein.

Der Gehalt der bei nachstehenden Analysen verwendeten Lösungen war folgender:

1 *cc* Chamäleonlösung = 0,000348513 *g* Sauerstoff.

1 *cc* Uranoxychloridlösung = 0,0107 *g* Ur = 0,0128 *g* Ur_2O_3.

1 Liter Eisenvitriollösung enthielt 16 *g* Salz.

1 *cc* Eisenvitriollösung = 1,3 *cc* Chamäleonlösung.

Die Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul enthielt ca. 200 *g* im Liter.

Specifisches Gewicht der Salzsäure: 1,12,

« « « Schwefelsäure: 1,23.

	Angewandt:		Die reducirte Flüssigkeit wurde eingetragen in eine Mischung von			Gebraucht z. Zurücktitriren	Verbrauchte in Rechnung zu ziehende
	Uranlösung	H Cl	KO, Mn_2O_7	SO_3	Mn O, SO_3	Fe O, SO_3	KO, Mn_2O_7
1.	5 *cc*	20 *cc*	30 *cc*	40 *cc*	20 *cc*	11,4 *cc*	15,2 *cc*
2.	« «	10 «	« «	« «	« «	11,2 «	15,4 «
3.	« «	20 «	« «	« «	« «	11,2 «	15,4 «
4.	10 «	« «	40 «	« «	« «	7,4 «	30,4 «

Berechnet man aus den Versuchen 2 und 3, unter der Annahme dass als Endproduct der Reduction sich ein Suboxydul von der Formel Ur_4O_3, respective ein Subchlorür von der Formel Ur_4Cl_3, bildet, den Urangehalt, so ergibt sich 0,05366 *g*, während 0,0535 *g* Ur angewandt wurde; geht man hingegen von der nicht zutreffenden Voraussetzung

aus, es entstünde bei der Reduction Uranchlorür, so berechnet sich auf Grund derselben Versuche der Urangehalt zu 0,0805 *g*.

Zimmermann*) gründet weiter eine maassanalytische Methode zur Bestimmung von Uranverbindungen auf folgende Reactionen:

Versetzt man ein Uranoxydulsalz mit einer angesäuerten Lösung von saurem chromsaurem Kali, so wird das Oxydulsalz eben so rasch und vollständig oxydirt, wie unter Anwendung von übermangansaurem Kali; andererseits scheidet eine angesäuerte Lösung von saurem chromsaurem Kali aus Jodkalium Jod aus, welches durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron in Jodnatrium übergeführt werden kann.

Man verfährt demnach zur Bestimmung reducirter Uranoxydsalze in der Art, dass man die zu titrirende Flüssigkeit mit Salzsäure in einer Porzellanschale ansäuert, dann eine überschüssige Menge einer Kaliumdichromatlösung von bekanntem Gehalt zusetzt, mit Wasser auf circa 150 *cc* verdünnt und unter beständigem Umrühren eine wässerige Auflösung von Jodkalium einträgt. Das ausgeschiedene Jod wird mittelst einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron unter Zusatz von Stärkekleister bestimmt und schliesslich wieder sehr verdünnte Jodlösung von bekanntem Wirkungswerthe bis zur Bildung der blauen Jodstärke zugelassen.

Die von dem Verfasser bei den nachstehenden Versuchen angewandten Lösungen hatten folgenden Gehalt:

Die Kaliumdichromatlösung enthielt in 1 Liter 4,9033 *g* Salz. 1 *cc* Kaliumdichromatlösung = 0,0127 *g* Jod = 0,0008 *g* Sauerstoff. 1 *cc* Kaliumdichromatlösung = 1,01 *cc* der Lösung von unterschwefligsaurem Natron. 1 *cc* der Lösung von schwefelsaurem Uranoxyd enthielt 0,0102 *g* Uran = 0,01224 Ur_2O_3.

Angewandt schwefelsaures Uranoxyd.	Zugesetzt $KO, 2CrO_3$	Zum Zurücktitriren gebraucht NaO, S_2O_2	Zur Oxydation gebraucht $KO, 2CrO_3$	Ur_2O_3 gefunden:	Ur_2O_3 berechnet:
5 *cc*	10 *cc*	5,8 *cc*	4,3 *cc*	0,0619 *g*	0,0612 *g*
10 «	10 «	1,5 «	8,5 «	0,1224 «	0,1224 «
20 «	20 «	3,0 «	17,0 «	0,2448 «	0,2448 «

Handelt es sich bei der zuletzt besprochenen Methode um die Bestimmung von Uransubchlorür, so wird die reducirte Lösung in überschüssige, mit Salzsäure versetzte Kaliumdichromatlösung genau ebenso

*) a. a. O.

eingetragen, wie es für die Chamäleonmethode angegeben wurde, und der Ueberschuss von Kaliumdichromat wie oben ermittelt.

Die Reactionen der Uranoxydulsalze, welche sich in manchen Hand- und Lehrbüchern angegeben finden, sind, wie Clemens Zimmermann*) mittheilt, in vielen Fällen nicht ganz richtig, indem sie sich auf oxydhaltige Uranoxydulsalze beziehen.

Der Verfasser macht über das Verhalten reiner Uranoxydulsalze folgende Angaben:

Kali oder Natron bewirkt in den Auflösungen der Uranoxydulsalze einen voluminösen, hellgrünen, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von Uranoxydulhydrat. Derselbe verändert sich bei Luftzutritt äusserst rasch, indem er zunächst in braunschwarzes Uranoxyduloxydhydrat übergeht, welches sich nach längerer Zeit in gelbes Uranoxyd-Kali respective Uranoxyd-Natron verwandelt.

Ammoniak erzeugt ebenfalls einen hellgrünen, flockigen Niederschlag, welcher dieselben Veränderungen erleidet, wie der durch fixe Alkalien hervorgerufene.

Lösungen von kohlensaurem Kali oder Natron veranlassen die Bildung eines weissgrünen Niederschlags, welcher beim Erwärmen in Folge von Oxydation dunkel wird; saure kohlensaure Alkalien bewirken denselben Niederschlag; er löst sich jedoch in dem Ueberschuss dieser Fällungsmittel leicht auf, wird aber beim Erwärmen, theilweise oxydirt, wieder abgeschieden.

Kohlensaures Ammon ruft einen weissgrünen Niederschlag hervor, welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löst und auch beim Erwärmen nicht wieder ausscheidet.

Ferrocyankalium erzeugt sofort einen gelbgrünen Niederschlag, welcher sich allmählich in Folge von Oxydation rothbraun färbt.

Ferridcyankalium bewirkt sogleich einen rothbraunen Niederschlag.

Ein Zusatz von Weinsäure zu den Lösungen von Uranoxydulsalzen verhindert die Entstehung eines Niederschlags durch Ammoniak, Schwefelammonium und fixe Alkalien; die Flüssigkeit färbt sich hierbei nicht dunkel.

Schwefelammonium bewirkt einen anfangs hellgrünen, sehr rasch sich dunkelbraun färbenden Niederschlag, welcher beim Kochen schwarz wird.

---

*) Liebig's Ann. d. Chemie **216**, 10; vom Verfasser eingesandt.

Kohlensaurer Baryt fällt schon in der Kälte die Uranoxydulsalze vollständig.

Auf die Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in basisch essigsaurem Bleioxyd *) macht K. Stammer **) aufmerksam.

Wenn man in der nicht zu concentrirten Lösung eines schwefelsauren Salzes durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig) einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd entstehen lässt und dann einen Ueberschuss des Fällungsmittels hinzufügt, so löst sich der Niederschlag vollkommen wieder auf. Das schwefelsaure Bleioxyd ist demnach in Bleiessig löslich, nicht dagegen in Bleizuckerlösung, denn fügt man zur Auflösung des schwefelsauren Bleioxyds in Bleiessig Essigsäure, so scheidet sich der Niederschlag wieder ab.

Auch der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd wird von Bleiessiglösung leicht aufgenommen.

Ueber eine Reaction des Quecksilberchlorids berichtet H. Debray.***) Bekanntlich wird eine Quecksilberchloridlösung durch eine wässerige Lösung von schwefliger Säure reducirt, und es scheidet sich unlösliches Quecksilberchlorür ab. Diese Reaction verläuft in der Kälte langsam, in der Wärme schneller und sehr rasch in der Siedhitze.

Setzt man nun der Quecksilberchloridlösung eine beträchtliche Menge Chlornatrium zu, ungefähr das Zwanzigfache des vorhandenen Quecksilberchlorids oder mehr, so kann man auch nach Zufügen schwefliger Säure bis zum Kochen erhitzen, ohne dass Fällung von Quecksilberchlorür eintritt.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers in den Mansfelder Schiefern hat C. Luckow†) empfohlen, die salpetersaure Lösung, nachdem man sie mit einigen Tropfen einer concentrirten Weinsteinsäurelösung versetzt hat, der Einwirkung des Stromes zu unterwerfen.

J. B. Mackintosh††) hat nun vergleichende Versuche angestellt und gleiche Kupfermengen durch Elektrolyse aus schwefelsaurer und

*) Vergl. H. C. Dibbits, diese Zeitschrift 13, 137.

**) Chem. Ztg. 6, 63.

***) Répertoire de Pharmacie 10, 247. — Archiv der Pharmacie [3. R.] 20, 853.

†) Diese Zeitschrift 8, 28.

††) American Chemical Journal 3, 354.

aus salpetersaurer Lösung — im letzteren Fall bei Gegenwart von Citronensäure*) — abgeschieden. Er erhielt folgende Resultate:

Aus schwefelsaurer Lösung.	Aus salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Citronensäure.	Differenz.
98,00 %	99,42 %	+ 1,42 %
99,80 «	101,22 «	+ 1,42 «
98,92 «	100,41 «	+ 1,49 «
98,72 «	100,27 «	+ 1,55 «
99,60 «	100,45 «	+ 0,85 «
65,83 «	66,93 «	+ 1,10 «
65,83 «	66,58 «	+ 0,75 «

Die Niederschläge hatten eine hellkupferrothe Farbe. Die Analyse derselben ergab, dass die zu hohen Resultate von einem Gehalt der Niederschläge an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff herrührten.

Mackintosh glaubt daher, dass in Berücksichtigung der angeführten Beobachtungen die elektrolytische Fällung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung den Vorzug verdiene.

Diese Veröffentlichung Mackintosh's hatte eine Entgegnung Luckow's**) zur Folge, in welcher dieser betont, dass er den Zusatz von Weinsteinsäure nur in dem speciellen Fall der Mansfelder Schiefer vorgeschrieben habe, um eine störende Wirkung etwa im Lösung befindlichen Mangans zu verhindern, und dass die elektrolytische Fällung des Kupfers aus der freie Salpetersäure enthaltenden Lösung***) leicht gelinge, wenn man die in der Kupferlösung etwa vorhandenen niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs vollständig verjage, ehe man die Lösung der Elektrolyse unterwerfe, und keinen zu starken Strom anwende.

Auf die Erklärung Luckow's hin gibt Mackintosh†) zu, dass die von ihm beobachtete Schwierigkeit der Ausfällung des Kupfers in salpetersaurer Lösung bei Abwesenheit organischer Säuren auf Abnahme der Stromstärke zurückzuführen sei und bei einem constant bleibenden Strom nicht eintrete.

---

*) Die Anwesenheit von Citronensäure hält Mackintosh für erforderlich, da ohne dieselbe die Ausfällung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung nur schwierig gelinge.

) Chem. Ztg. **6, 23 u. 43.

***) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 14.

†) Chem. Ztg. **6**, 282.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure. Henry Pemberton jun.*) bestimmt die Phosphorsäure titrimetrisch, indem er bei Gegenwart von salpetersaurem Ammon so lange eine Lösung von bekanntem Gehalt an molybdänsaurem Ammon zufliessen lässt, als noch ein Niederschlag von phosphorsaurem Molybdänsäure-Ammon entsteht.

Zur Herstellung der Maassflüssigkeit löst der Verfasser 89,5430 *g* molybdänsaures Ammon in einem Liter Wasser. Sollte sich das molybdänsaure Ammon nicht ganz klar lösen, so fügt man etwas Ammon zu, ehe man auf die Marke auffüllt. Es entspricht dann jeder Cubikcentimeter dieser Lösung 0,003 *g* PO_5, da unter den bei der Titration gegebenen Bedingungen in dem entstehenden Niederschlag von phosphorsaurem Molybdänsäure-Ammon Phosphorsäure und Molybdänsäure in dem constanten Verhältniss von 1 : 24**) enthalten sein sollen.***)

Das Phosphat bringt man zum Zweck der Titration in salpetersaure Lösung, welche jedoch weder organische Substanzen, noch Kieselsäure enthalten darf. Erstere entfernt man daher zweckmässig durch Glühen der ursprünglichen Substanz, letztere durch Abdampfen der Lösung. Die zur Bestimmung kommende Menge Phosphorsäure soll ungefähr 0,1 *g*, höchstens 0,15 *g* betragen.

Zur Ausführung bringt man die möglichst concentrirte, salpetersaure Lösung in ein Becherglas von 100—125 *cc* Inhalt und gibt Ammoniak zu je nach Umständen, entweder bis die Flüssigkeit neutral ist, oder bis eben ein Niederschlag entsteht, oder, wenn viel Eisen vorhanden ist, bis die gelbe Farbe der Lösung in Dunkelroth übergeht. Nachdem man die freie Säure so weit abgestumpft hat, gibt man 2 *cc* Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. zu und weiter 10 *g* festes salpetersaures Ammon.†)

Man erhitzt nun auf 60° C. und lässt unter Umrühren molybdänsaures Ammon zufliessen, bis alle Phosphorsäure gefällt ist. Den Endpunkt erkennt man, indem man eine kleine Probe filtrirt, auf 60° C. erwärmt und nun sieht, ob sie, auf's Neue mit molybdänsaurem Ammon versetzt, keinen Niederschlag mehr gibt.

Von den im Ganzen verbrauchten Cubikcentimetern molybdän-

---

*) Journal of the Franklin Institute. — Chem. News **46**, 4.

**) Genauer 1 : 23,93.

***) Vergl. R. Finkener, diese Zeitschrift **21**, 566.

†) Vergl. E. Richters, diese Zeitschrift **10**, 469.

sauren Ammons sind 0,5 *cc* zu kürzen, welche erfahrungsgemäss überschüssig zugesetzt werden müssen, um vollständige Fällung zu bewirken.

Die Bestimmung der Phosphorsäure und Molybdänsäure in phosphor-molybdänsauren Salzen führt Wolcott Gibbs*) so aus, dass er einerseits die Phosphorsäure in bekannter Weise und andererseits die Summe beider Säuren ermittelt.

Um beide Säuren zu fällen und deren Summe zu bestimmen, versetzt Gibbs die siedende Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, fügt weiter zum Abstumpfen der freien Säure Quecksilberoxyd**) im Ueberschuss zu und erhält einige Zeit im Kochen. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, letzteres vorsichtig in einem schief gestellten Platintiegel verascht und die Quecksilbersalze gleichfalls in den Tiegel gebracht. Man setzt nun eine gewogene Menge wasserfreies wolframsaures Natron in Form eines feinen Pulvers zu, mischt den Inhalt des Tiegels sorgfältig durch Umrühren mit einem Platindraht und erhitzt zuerst schwach, dann stärker, bis im Tiegel eine klare, geschmolzene Masse bleibt. Stimmen zwei Wägungen auch nach erneutem Glühen überein, so sind die letzten Reste Quecksilber ausgetrieben, und entspricht nun die Differenz zwischen dem sich so ergebenden Gewicht und dem des angewandten wolframsauren Natrons der Summe der vorhandenen Phosphorsäure und Molybdänsäure.

Zum Nachweis von Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Ferrocyan- und Ferridcyanwasserstoffsäure, ferner von Chlor-, Brom- und Jodsäure verfährt A. Longi***) folgendermaassen:

Die zu untersuchende Substanz wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Sollte die vorliegende Substanz in Wasser unlöslich sein, so kocht man sie mit kohlensaurem Natron filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und benutzt dieses zur Prüfung auf die oben genannten Säuren.

Nachdem man etwa vorhandenen Schwefelwasserstoff durch Kochen ausgetrieben hat, fügt man überschüssiges salpetersaures Silberoxyd und etwas Salpetersäure zu.

Der Niederschlag enthält dann Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Ferrocyan- und Ferridcyansilber, ferner jodsaures und bromsaures Silberoxyd; letzteres jedoch nur theilweise.

*) American Chemical Journal **3**, 317.

**) Dargestellt durch Fällen von Quecksilberchlorid mit Natronlauge.

***) Gazzetta Chimica. — Chem. News **47**, 209.

Im Filtrate findet sich chlorsaures Silberoxyd, Antheile des bromsauren Silberoxyds und eventuell Quecksilbercyanid.

Was zunächst die Prüfung des Filtrates betrifft, so erzeugt man in diesem durch Zufügen von Zink und Schwefelsäure nascirenden Wasserstoff und fällt auf diese Weise Silber und Quecksilber als Metalle, während einerseits Chlor- und Bromsäure zu Chlor- respective Bromwasserstoffsäure reducirt und andererseits Cyanwasserstoffsäure frei wird. Nach beendeter Reaction filtrirt man und theilt die Flüssigkeit in 3 Theile.

Den einen Theil prüft man in bekannter Weise mit einer Eisenoxyd enthaltenden Eisenoxydulsalzlösung auf Cyanwasserstoffsäure.

Das zweite Drittel fällt man mit salpetersaurem Silberoxyd, sammelt den erhaltenen Niederschlag von Chlor-, Brom- und Cyansilber, wäscht ihn aus und digerirt ihn mit Ammoniak von 0,998 spec. Gew. Gibt das ammoniakalische Filtrat dann mit Salpetersäure einen Niederschlag, welcher sich auch beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure nicht löst, so ist er Chlorsilber und zeigt die Gegenwart von Chlorsäure in der ursprünglichen Substanz an.

Den dritten Theil der Flüssigkeit prüft man mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff auf Brom und erkennt so eventuell die Anwesenheit der Bromsäure.

Es bleibt nun noch die Prüfung des oben erwähnten Niederschlags übrig. Derselbe wird sorgfältig ausgewaschen und mit Ammoniak von 0,998 spec. Gew. digerirt. Es werden Chlor-, Cyan- und Ferridcyansilber, bromsaures und jodsaures Silberoxyd gelöst, dagegen nicht Brom-, Jod- und Ferrocyansilber.

Den Rückstand wäscht man aus und behandelt ihn mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man etwas Salzsäure zugefügt hat. Man kocht dann auf, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen, filtrirt das Schwefelsilber ab und prüft im Filtrate mit Eisenoxydsalz auf Ferrocyanwasserstoffsäure. Nachdem man dieselbe ausgefällt hat, lassen sich im Filtrate Brom- und Jodwasserstoffsäure in bekannter Weise mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff nachweisen.

In die ammoniakalische Lösung, welche Chlor-, Cyan- und Ferridcyansilber, ferner bromsaures und jodsaures Silberoxyd enthalten kann, wird schweflige Säure eingeleitet. Bromsaures und jodsaures Silberoxyd, sowie Ferridcyansilber werden dadurch reducirt und neben Chlor- und Cyansilber als Brom-, Jod- und Ferrocyansilber niedergeschlagen.

Nach dem Auswaschen behandelt man den Niederschlag mit Ammoniak von 0,998 spec. Gew. und trennt so Chlor- und Cyansilber von Brom- Jod- und Ferrocyansilber. Den Rückstand, welcher die letzteren enthält, prüft man auf Säuren, wie oben angegeben, doch ist zu berücksichtigen, dass etwa gefundenes Brom Bromsäure, Jod Jodsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure Ferridcyanwasserstoffsäure in der ursprünglichen Substanz entspricht. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man mit Salpetersäure Chlorsilber und Cyansilber wieder.

Den Niederschlag theilt man in 2 Theile. Die eine Hälfte behandelt man mit wenig verdünnter Salzsäure und prüft in dem Filtrate auf Cyanwasserstoffsäure mit Oxyd enthaltendem Eisenoxydulsalz; die andere kocht man mit concentrirter Salpetersäure und erkennt an der Unlöslichkeit des Chlorsilbers dessen Gegenwart.

Ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen salpetriger Säure in freiem, wie in gebundenem Zustande gründet Edmund W. Davy*) auf folgende Reaction:

Lässt man salpetrige Säure oder ein salpetrigsaures Salz auf eine wässerige Lösung von Gallussäure wirken, so tritt bald Gasentwickelung ein, und die Flüssigkeit färbt sich je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure gelb bis gelbbraun. Die Reaction beruht nach der Ansicht des Verfassers darauf, dass die Gallussäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Stickoxyd in Tanninmelansäure umgewandelt wird. In verdünnten Lösungen und in der Kälte verläuft die Reaction langsam, dagegen ist sie nach wenigen Augenblicken beendet sowie man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt. Die Reaction geht in alkalischer, wie in saurer Lösung vor sich, besser in letzterer. Verdünnte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, sowie concentrirte Lösungen von Essig-, Oxal- und Weinsteinsäure üben keinen Einfluss auf die Intensität der entstehenden Färbung aus; Luft und Licht verändern gleichfalls die eintretende Färbung nicht.

Die Intensität der Färbung nimmt ferner im directen Verhältniss mit der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure zu.

Die quantitative Bestimmung des Gehaltes einer Flüssigkeit an salpetriger Säure führt nun Davy so aus, dass er die mit Gallussäure in der zu untersuchenden Flüssigkeit eintretende Färbung mit solcher vergleicht, welche er unter denselben Umständen bei Anwendung

*) Chem. News 46, 1.

wechselnder Mengen einer Lösung von bekanntem Gehalt an salpetrigsaurem Alkali erzielt; es zeigt ihm dann der Gehalt der Lösung von salpetrigsaurem Alkali, welche eine Färbung von gleicher Intensität liefert, den Gehalt der zu prüfenden Flüssigkeit an.

Bei seinen Versuchen wandte der Verfasser eine gesättigte, wässerige Lösung von Gallussäure an, die er durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und dann mit Schwefelsäure oder Salzsäure stark angesäuert hatte.

Die Lösung von bekanntem Gehalt an salpetrigsaurem Alkali bereitete er, indem er 0,812 *g* reines salpetrigsaures Silberoxyd in kochendem Wasser löste, die Lösung mit Chlornatrium oder Chlorkalium fällte, auf 1 Liter auffüllte, umschüttelte und nun absitzen liess. Verdünnt man dann 100 *cc* der so erhaltenen klaren Flüssigkeit auf 1 Liter, so entspricht 1 *cc* 0,02 *mg* Salpetrigsäureanhydrid.*)

Der Verfasser hält das besprochene Verfahren für sehr geeignet zur Untersuchung von Trinkwasser; er weist nur darauf hin, dass etwa vorhandene Eisensalze zunächst durch Fällung mit Ammon entfernt werden müssen.

Davy will mit Hülfe dieser Methode noch einen Theil salpetriger Säure in 20 Millionen Theilen Wasser entdeckt haben.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zur Erkennung des Harnstoffs in wässriger Lösung empfiehlt C. L. Bloxam,**) folgendermaassen zu verfahren: Man prüfe, ob Salpetersäure vorhanden ist und füge in diesem Fall einige Tropfen Salmiaklösung zu; ist keine Salpetersäure vorhanden, so säuere man mit Salzsäure an. Hierauf verdampfe man die Lösung auf einem Porzellantiegeldeckel oder einer kleinen Glasschale und erhitze den Rückstand so lange, als er dicke weisse Dämpfe entwickelt. Nach dem Erkalten löse man den Rückstand in 1—2 Tropfen Ammon, füge einen Tropfen

*) Die Lösung soll in gut verstopften, vollständig angefüllten Flaschen aufbewahrt werden.

**) Chem. News 47, 285.

Chlorbaryumlösung zu und rühre mit einem Glasstabe um. War Harnstoff zugegen, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von cyanursaurem Baryt, der zuerst an den geriebenen Stellen auftritt und bei Anwendung eines Glasschälchens auf diesem in Form von Streifen erscheint. Fügt man zu der ammoniakalischen Lösung des Eindampfungsrückstandes einen Tropfen einer schwachen Kupfervitriollösung, so scheidet sich, wenn Harnstoff zugegen war, ein violetter, krystallinischer Niederschlag aus, der cyanursaures Kupferoxydammoniak zu sein scheint.

Zur Erkennung der Aldehyde und Ketone. Um zu entscheiden, ob Sauerstoff enthaltende organische Körper Aldehyde oder Ketone sind, oder ob der Sauerstoff in anderer Weise mit dem Kohlenstoff verbunden ist, schlägt E. Nägeli*) vor, den betreffenden Körper mit Hydroxylamin zu behandeln. Es gehen dann die Aldehyde und Ketone unter Aufnahme von je einem Atom Stickstoff und einem Atom Wasserstoff (für eine Aldehyd- oder Ketongruppe) in Acetoxime über, während andere sauerstoffhaltige Körper nicht verändert werden.

Nägeli hat an einer ganzen Reihe von Beispielen gezeigt, dass die Reaction in der angegebenen Weise verläuft. Zur Ausführung empfiehlt er die Substanz in alkoholischer Lösung mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natron in concentrirter wässriger Lösung zu versetzen, wenn nöthig, noch so viel Alkohol zuzufügen, bis eine klare Lösung entstanden ist und diese nun 8 Tage lang an einem nicht zu kühlen Orte stehen zu lassen.**) Hierauf destillirt man den Alkohol ab, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Aus diesem scheiden sich dann beim Verdunsten die neugebildeten Körper aus, welche aus ihrer Zusammensetzung und namentlich aus ihrem Stickstoffgehalt erkennen lassen, dass ein Aldehyd oder Keton vorlag.

Eine neue Reaction auf Aldehyde haben F. Penzoldt und Emil Fischer***) angegeben. Dieselben beobachteten zuerst beim Traubenzucker, dass er beim Vermischen seiner Lösung mit einer alkalischen Lösung von Diazobenzolsulfosäure nach einiger Zeit das Auftreten einer rothen Farbe veranlasste. Beim Stehen nahm die Farbe allmählich einen violetten Ton an. Ebenso wie Traubenzucker verhält

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **16**, 494.

**) Bei einfachen Körpern der Fettreihe ist eine so lange Zeit nicht nöthig, dagegen bei Ketonen der aromatischen Reihe, Kampher etc. erforderlich, um eine vollständige Umsetzung zu erhalten.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **16**, 657.

sich auch Acetaldehyd. Andere Aldehyde geben die Reaction erst wenn man noch etwas Natriumamalgam zufügt. Die Verfassser sind der Ansicht, dass Traubenzucker und Acetaldehyd die Reaction deshalb direct geben, weil sie nicht nur als Aldehyde, sondern gleichzeitig als Reductionsmittel wirken. Zur praktischen Ausführung empfehlen die Verfasser folgende Verhältnisse: Man löst jedesmal frisch etwas reine krystallisirte Diazobenzolsulfosäure in 60 Theilen kaltem Wasser und etwas Natronlauge, fügt die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam hinzu und lässt die Lösung ruhig stehen. Bei Anwesenheit eines Aldehyds zeigt sich nach 10—20 Minuten die rothviolette Farbe, welche der reinen Fuchsins ähnlich ist.

Die Reaction soll viel empfindlicher sein, als die neuerdings von G. J. Schmidt*) studirte Reaction mit fuchsinschwefliger Säure, so soll z. B. durch Bittermandelöl noch bei einer Verdünnung von 1:3000 die Färbung sehr deutlich erkennbar hervorgerufen werden. Die Reaction tritt bei allen in alkalischer Lösung beständigen Aldehyden ein. Speciell geprüft haben die Verfasser: Acet-, Valer-, Oenanth- und Benzaldehyd, Furfurol und Glyoxal. Choral und Benzoin geben die Reaction nicht.

Aceton und Acetessigäther liefern bei gleicher Behandlung eine dunkelrothe Farbe ohne den charakteristischen violetten Ton. Dasselbe gilt für Phenol, Resorcin und Brenzcatechin, wenn man dafür sorgt, dass sie nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit der Diazoverbindung zusammentreffen und so die Bildung von Azofarbstoffen verhindert.

Zum qualitativen Nachweis des Acetals empfiehlt M. Grodzki**) die Eigenschaft desselben zu benutzen, dass es bei Gegenwart von Wasser durch Säuren sehr leicht in Aldehyd und Alkohol übergeführt wird, während es gegen Alkalien ziemlich beständig ist. Um zu erkennen, ob diese Umsetzung vor sich gegangen ist, benutzt der Verfasser die Bildung von Jodoform, welche durch die beiden genannten Reactionsproducte (namentlich durch Aldehyd) in alkalischer Jodlösung hervorgerufen wird. Man erhält demnach beim Versetzen einer wässrigen Acetallösung mit Natronlauge und Jodlösung eine klare, farblose Flüssigkeit. Säuert man aber die Acetallösung erst mit einigen Tropfen

*) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 259.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **16, 512.

Salzsäure an und fügt dann Natronlauge und Jodlösung zu, so entsteht ein dichter, gelber Jodoformniederschlag.

Ueber einige Reactionen des Eugenols hat Klunge*) Mittheilungen gemacht, die ich im folgenden fast wörtlich wiedergebe. Bringt man 2—3 Tropfen Eugenol oder Nelkenöl und eben so viel concentrirte Schwefelsäure in ein trockenes Reagensglas, so erhält man nach völligem Erkalten der Mischung eine ganz feste Masse, die in dünner Schicht intensiv roth erscheint, in dickeren Schichten aber so dunkel ist, dass man ihre rothe Farbe nur erkennen kann, wenn man mit einer Convexlinse concentrirtes Sonnenlicht auf sie auffallen lässt. Giesst man zu dieser Mischung einige Cubikcentimeter Aether ohne umzurühren, so erscheint der Aether im durchfallenden Licht farblos, im reflectirten Lichte aber blau. Setzt man nun etwas Natronlauge zu, so bildet diese eine mittlere Schicht zwischen der Eugenolschwefelsäureschicht und dem Aether. Diese Mittelschicht färbt sich bald gelb-röthlich und zeigt dann eine intensiv grüne Fluorescenz. Die Aetherschicht behält dabei ihre oben beschriebenen Eigenschaften.

Mischt man Eugenol in einem anderen Verhältnisse mit Schwefelsäure, so tritt eine intensiv blaue Farbe ein. Diese Reaction, die schon mehrfach beschrieben ist, fand der Verfasser am schönsten bei Anwendung von einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 10 Tropfen Nelkenöl; die Mischung wurde zuerst violettroth, dann blauviolett.

Weit empfindlicher als die beiden genannten Reactionen ist folgende: Erhitzt man Eugenol oder ein Eugenol enthaltendes ätherisches Oel mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit im Wasserbade, verdünnt, digerirt bis zur Neutralisation mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und fügt Eisenchlorid zu, so erhält man eine tief dunkelblau gefärbte Flüssigkeit. Die Reaction beruht auf der Bildung einer Eugenol-Schwefelsäure-Eisenverbindung. Um namentlich eine Verwechslung mit der durch Salicylsäure verursachten Blaufärbung zu vermeiden, empfiehlt Klunge in alkalischer Lösung zu operiren, da Salicylsäure dann eine rothe, statt der blauen Farbe erzeugt. Man verfährt dabei so, dass man zu einigen in Wasser suspendirten Tropfen des ätherischen Oeles einige Tropfen kohlensaures Ammon setzt und nun ein kleines Stückchen Eisenvitriol zufügt. Ist Eugenol zugegen, so fär-

*) Schweizer. Wochenschrift f. Ph. **20**, 393; durch Pharm. Zeitschrift für Russland **21**, 800.

ben sich die Oeltropfen bald violett. Setzt man zu der Probe etwas Benzin, so nimmt dies die Farben auf, wodurch sich die Empfindlichkeit unter Umständen noch steigern lässt.

Ueber das Vorkommen von Caffeïn im Cacao. Ernst Schmidt*) hat bei Gelegenheit seiner zum Theil in Gemeinschaft mit Heinrich Pressler ausgeführten Untersuchungen über Caffeïn und Theobromin**) gefunden, dass sich aus den bei der Darstellung des Theobromins erhaltenen Mutterlaugen eine geringe Menge nadelförmiger Krystalle ausschied, welche bei näherer Untersuchung als Caffeïn erkannt wurden. Schmidt weist darauf hin, dass man bei der quantitativen Bestimmung des Theobromins im Cacao das Caffeïn mit diesem zur Wägung bringt und schlägt zu einer etwaigen Trennung vor, die verschiedene Löslichkeit beider Substanzen in kaltem Benzol zu benutzen.

Das Gelsemin***) hat A. W. Gerrard †) neuerdings eingehend studirt und theilt über die Eigenschaften desselben im Wesentlichen folgendes mit: Das Gelsemin ist spröde, durchsichtig, wenig in heissem Wasser löslich und scheidet sich aus diesem beim Erkalten unter Trübung wieder aus. Es krystallisirt schwierig aus Alkohol, erweicht bei 38°, schmilzt bei 45°. Die Lösungen der Salze haben einen ausgesprochenen, nicht stark bitteren Geschmack und werden durch Kali und Ammoniak gefällt. Lösungen, welche überschüssiges Ammoniak enthalten, lassen an der Luft körnige Gelseminkrystalle fallen. Die reine Base gibt mit starker Salpetersäure keine Färbung, ebensowenig mit Schwefelsäure. Fügt man aber etwas Braunstein oder saures chromsaures Kali zu, so entsteht eine carmoisinrothe Farbe, welche in Grün oder Blau übergeht (Strychnin gibt Purpur, dann Roth). Die Reaction tritt noch bei einer Verdünnung von 1:100000 ein. Pikrinsäure gibt einen gelben, krystallinischen, Platinchlorid, sowie Goldchlorid einen gelben, amorphen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag. Die Verbindung der Base mit Salzsäure bildet kleine, körnige oder prismatische Krystalle, welche sich mässig in Wasser, wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol lösen. Die Bromwasserstoffverbindung krystallisirt besser und zwar eben-

*) Liebig's Annalen der Chemie **217**. 306.

) Liebig's Annalen der Chemie **217, 270 und 287. Da die Abhandlungen nichts analytisch Wichtiges enthalten, übergehe ich sie hier.

***) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 152.

†) Pharm. Journ. 1883, p. 641; durch Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin **16**, 797.

falls in Prismen, das schwefelsaure und salpetersaure Gelsemin sind Wasser und Alkohol leicht löslich, beim Verdunsten der Lösung kr stallisirend. Die Formel des Gelsemins gibt Gerrard zu $C_{12} H_{14} N($ und die seiner Salze zu $(C_{12} H_{14} NO_2)_2 HCl$ etc. an.

Zur Entdeckung des Gelsemins in gerichtlichen Fällen ist der U stand von Wichtigkeit, dass es fast stets von der Gelseminsäure b gleitet ist, die in alkalischer Lösung eine starke blaue Fluorescenz zei Zur Abscheidung des Gelsemins verfährt man ganz wie bei der A scheidung des Strychnins.

Ueber die Chininreaction mit Ferrocyankalium, welche schon v längerer Zeit von ihm angegeben worden ist, macht Aug. Vogel neuerdings Mittheilungen. Er gibt an, dass die Reaction nur unt Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln vor sich geht, dass man z. die Reagentien immer in derselben Reihenfolge (erst Chlorwasser, da Ferrocyankalium, dann kohlensaures Ammon) zusetzen muss; dass von Einfluss sei, ob man frisch bereitetes oder altes Chlorwass anwende etc. Er glaubt eine viel grössere Sicherheit und Empfindlic keit der Reaction zu erreichen, wenn er statt des Chlorwassers Bro wasser**) und als zuletzt zuzufügenden alkalisch reagirenden Körp statt kohlensaurem Ammon phosphorsaures Natron oder Borax anwend Gerade deren schwach alkalische Reaction hält er für besonders günst und will auf der anderen Seite die Mischung von schwefelsaurem Chini Bromwasser und Ferrocyankalium benutzen um in Körpern, bei den man sie sonst nicht oder nur schwer bemerken kann, die alkalisc Reaction zu entdecken. Dieselben (z. B. carrarischer Marmor) ruf beim Uebergiessen mit der Mischung auf ihrer Oberfläche eine röt liche Färbung hervor.

Ueber die Löslichkeit der Strychninsalze in Säuren hab Hanriot und Blarez***) Mittheilungen gemacht. Darnach werd wässrige Lösungen dieser Salze durch Zusatz kleiner Mengen von Säu zum Theil gefällt (am stärksten, wenn die Säure des betreffend Salzes angewandt wird). Sind die Lösungen verdünnt, so ist dazu mel

*) Sitzungsberichte d. mathem.-physik. Classe d. k. b. Akademie der Wisse schaften zu München. 1883, p. 69.

**) Flückiger hat bei früheren Versuchen (vergl. diese Zeitschrift 1 317) ebenfalls schon Brom statt Chlor verwandt, aber eine Steigerung d Empfindlichkeit nicht constatiren können.

***) Comptes rendus 96, 1504.

Säure nöthig, als wenn sie concentrirter sind. Durch einen grösseren Zusatz von Säure lösen sich die Niederschläge wieder auf. Dieselben können aber dann durch Zufügen von Wasser wieder hervorgerufen werden.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

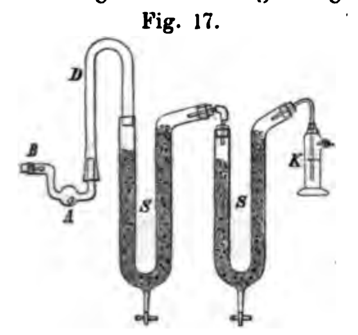
a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen. E. Mulder und A. S. Hamburger*) bedienen sich bei der Bestimmung der Halogene durch Glühen mit Aetzkalk mit sehr gutem Erfolge eines Kalkes, der durch Ausglühen von gefälltem kohlensaurem Kalk in einem Strome reinen Wasserstoffgases hergestellt ist. Das Ausglühen wird so lange fortgesetzt, bis Barytwasser durch das austretende Gas nicht mehr getrübt wird. Der so dargestellte Kalk bildet ein sehr leichtes Pulver. Die Verfasser erhitzen die mit demselben in gewöhnlicher Weise gemischte Substanz in einem 0,6 *cm* weiten, 30 *cm* langen Rohre und legen zur Sicherheit und zur Beobachtung des Ganges der Analyse ein U-förmiges Röhrchen mit Silberlösung vor. Mit dem Inhalt des Rohres verfahren sie dann in bekannter Weise.

Die Verfasser führen sehr gut stimmende Beleganalysen an, sie machen aber darauf aufmerksam, dass sich nicht in allen Fällen die in organischen Verbindungen vorhandenen Halogene durch Glühen mit Kalk bestimmen lassen.

R. T. Plimpton und E. E. Graves**) schlagen zur Bestimmung der Halogene in flüchtigen organischen Verbindungen ein neues Princip vor. Der zu ihrer Methode erforderliche Apparat ist in Fig. 17 abgebildet. Er wird in folgender Weise benutzt. Die in einem Wägegläschen abgewogene Substanz wird in eine U-förmige Kugelröhre A gebracht, in deren einem Schenkel eine dem unteren Theil eines Bunsen'schen Brenners entsprechende Vorrichtung B angebracht ist. Durch diese können Leuchtgas und Luft in die

Fig. 17.



*) Recueil des travaux chim. des Pais-Bas **1**, 156; durch Chem. Centralblatt [3. F.] **14**, 197.

**) Journal of de chem. society 1883 p. 119.

Kugelröhre eintreten. Diese Kugelröhre erfüllt dann den Zweck (Mischrohres und man kann am anderen Ende derselben das Gas : zünden. Durch gelindes Erwärmen der Kugel bewirkt man, dass si die halogenhaltige Substanz verflüchtigt und in der Flamme verbren Ueber die Flamme ist ein unten etwas erweitertes Glasrohr D gestül in welches die Verbrennungsproducte eintreten und aus dem sie in zv U-förmige mit von Natronlauge benetzten Glasperlen gefüllte Röh S S gelangen. An diese ist schliesslich ein kleines Waschfläschchen ı Silberlösung K angebracht, das zur Controle der Absorption und (Ganges der Analyse dient. Eine an dieses Waschfläschchen angefü Wasserluftpumpe sorgt dafür, dass die Verbrennungsgase alle den schriebenen Weg machen und nicht am unteren Ende von D entweicl können. Man wendet zur Analyse 0,1 — 0,25 *g* der organischen S stanz an und bringt sie, wenn sie ganz leicht flüchtig ist, in lose gestopftem, wenn sie etwas schwerer flüchtig ist, in offenem Wä röhrchen in den Apparat, dessen Flamme bereits brennt und den n nur einen Moment lang bei B öffnet. Um die Flüssigkeit zum V dampfen zu bringen, erhitzt man die Kugel von A entweder durch E tauchen in heisses Wasser oder direct mit einer nicht zu starken Flam Um die letzten Spuren überzutreiben erhitzt man am Ende immer et stärker.

Die Absorptionsröhren S S werden mit je 50 *cc* Natronlauge gefü die durch Auflösen von 1,5 *g* Natrium in 100 *cc* Wasser bereitet Nach beendigter Verbrennung*) lässt man die Natronlauge durch an den Röhren S S befindlichen Hähne ablaufen und wäscht die R ren sehr gut aus. In dieser Flüssigkeit bestimmt man dann auf bekan Weise die Menge des Halogens.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die quantitative Bestimmung des Methylaldehyds L. Legler**) Versuche angestellt. Er benutzte die beiden Umsetz gen, welche sich vollziehen, wenn man Methylaldehyd mit wässrig Ammoniak zusammenbringt oder mit fixen Alkalien in wässriger Lös erwärmt.

Es bildet sich im ersten Falle Hexamethylenamin nach der Gleichu

$$6\,CH_2O + 4\,NH_3 = (CH_2)_6\,N_4 + 6\,H_2O.$$

*) Der Endpunkt ist meist an der Färbung der Flamme kenntlich.

) Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **16, 1333.

Im zweiten Falle entsteht nach der Gleichung:

$$2\,CH_2O + NaOH = HCO_2Na + CH_3OH$$

ameisensaures Alkali und Methylalkohol.

Da, wie der Verfasser gezeigt hat, diese Processe ohne Bildung von Nebenproducten verlaufen, so kann man bei dem zweiten derselben aus der Menge des verbrauchten Alkalis und auch aus der Menge der entstandenen Ameisensäure, bei dem ersten aus der Menge des verbrauchten Ammoniaks respective aus der Menge des gebildeten Hexamethylenamins auf die Menge des Methylaldehyds schliessen. Der Verfasser führte nach allen diesen vier Methoden Versuche aus und fand recht gut übereinstimmende Werthe. Zur praktischen Ausführung empfehlen sich natürlich am meisten die auf der Bestimmung des verbrauchten Alkalis respective Ammoniaks beruhenden Bestimmungsweisen.

Man verfährt dabei entweder so, dass man die betreffende Flüssigkeit mit einer abgemessenen Menge nicht zu verdünnter titrirter Natronlauge*) in einem geschlossenen Kölbchen 2 Tage lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, dann noch einige Stunden lang bis auf 80° erhitzt und mit Schwefelsäure wieder zurücktitrirt, oder man versetzt die Flüssigkeit mit einer gemessenen Menge Ammoniaklösung von bekanntem Gehalt und lässt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Reaction vollzieht sich unter diesen Umständen sehr leicht und vollständig und man braucht nun den Ammoniaküberschuss nur mit Schwefelsäure zurückzutitriren.

Nach dem Verfasser kann man diese Methoden auch benutzen, um das Methylaldehyd neben anderen Substanzen, z. B. Ameisensäure und Essigsäure, zu bestimmen.

Das Verhalten der Dextrose zu Natronhydrat enthaltender ammoniakalischer Silberlösung**) hat B. Tollens***) nun auch in quantitativer Beziehung näher studirt. Er fand dabei, dass die Menge des reducirten Silbers etwa 12—13 Atome auf 1 Molecül Traubenzucker beträgt.†) Die Resultate seiner Versuche hat Tollens in folgender Tabelle zusammengestellt, in welcher zur besseren Vergleichung die Quan-

*) $^1/_{10}$ Normalnatronlauge ist nicht mehr stark genug.

) Vergleiche diese Zeitschrift **22, 260.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **16**, 921.

†) Bei der Fehling'schen Lösung werden durch 1 Molecül Dextrose etwa 5–6 Atome Kupfer als Kupferoxydul ausgeschieden.

titäten so umgerechnet sind, dass mit 100 diejenige Silbermenge beze
net ist, welche dem Verhältniss von $C_6 H_{12} O_6 : 12$ Ag entspricht:

Angewandte Menge Silber.	Erhaltenes Silber.	Verhältniss von 1 Molecül Dextros Atomen Silber.
104,3	102,44	12,29
111,2	104,55	12,58
119,8	106,75	12,81
115,6	108,00	12,96
134,0	133,25	15,99 *)
176,8	147,39	17,96 *)

Die Ausscheidung ist also auch hier (analog den Verhältnissen der Reduction der Fehling'schen Lösung) mit grösserem Uebersc an Silberlösung eine grössere.

Das Verhältniss 1 Molecül Dextrose : 12 Atomen Silber w genau der Bildung von Ameisensäure entsprechen und, wie der fasser nachgewiesen hat, entsteht auch in der That sehr viel Ameisensä ausserdem constatirte er mehrfach, dass sich Oxalsäure gebildet h: Es erklärt sich hieraus der Mehrverbrauch an Silberlösung, da, v sich nur Oxalsäure gebildet hätte, das Verhältniss 1 : 18 sein mü Ob sich noch andere Oxydationsproducte bilden, hat Tollens n untersucht.

An diese thatsächlichen Ermittelungen knüpft der Verfasser t retische Betrachtungen über die Natur des Traubenzuckers, auf die hier nur hinweisen kann.

Ueber die Darstellung von Traubenzucker nach der Schwa Neubauer'schen Methode**) und die Bestimmung dessell mit Knapp'scher Lösung hat Worm-Müller***) und auf de Veranlassung auch Jac. G. Otto†) specielle Versuche angestellt, die n in allen Punkten mit den Angaben Soxhlet's††) im Einklang ste.

Bezüglich der Reindarstellung des Traubenzuckers fanden die fasser der beiden ganz zu einander gehörigen Abhandlungen, dass unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln nach der Neubau

*) Bei diesen Versuchen war noch etwas Natron zugefügt worden.

) Vergl. diese Zeitschrift **15, 192.

***) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **26**, 78.

†) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **26**, 87.

††) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 429 und 447.

schen Vorschrift sogar ohne Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ein völlig reines Product erhält, das mit dem nach Soxhlet's Vorschrift bereiteten ganz übereinstimmende Eigenschaften zeigt. Müller und Otto empfehlen folgendermaasen zu verfahren:

Man setzt zu 600 *cc* 80 procentigen Alkohols 20 resp. 30—40 *cc**) rauchende Salzsäure und trägt bei gewöhnlicher Temperatur (25° C. resp. 15—20° C.) so lange gepulverten Rohrzucker ein, bis derselbe nicht mehr gelöst wird. Wenn dies nach 3—4 Wochen der Fall ist, filtrirt**) man durch ein mit Alkohol befeuchtetes Filter und stellt zum Krystallisiren an einen kühlen Ort. Sobald sich keine weiteren Krystalle ausscheiden, giesst man die Mutterlauge völlig ab, übergiesst die Krystalle mit 90procentigem Alkohol, verreibt sie und befreit sie am anderen Tage mittelst eines Saugfilters vom Alkohol, behandelt sie wieder einen Tag mit Alkohol und fährt damit fort, bis der zuletzt abgesaugte Alkohol nicht mehr sauer reagirt. Trocknet man nun die Krystalle erst bei niedriger Temperatur, etwa 40°, und dann in einem allmählich anzuheizenden Luftbade zuletzt bei 100°, so sind dieselben vollkommen chemisch rein.

Zum Vergleich stellte Otto auch einmal genau nach Soxhlet's Methode und einmal nach Soxhlet, aber unter Benutzung von Aethylalkohol***) statt Methylalkohol zum Umkrystallisiren, reinen Traubenzucker dar. †)

*) Es scheint, dass je nach der Versuchstemperatur bald das eine, bald das andere Verhältniss vortheilhafter ist; denn es zeigt sich, dass bei zu hoher Temperatur oder zu hohem Salzsäuregehalt die Flüssigkeit beim Invertiren leicht gelblich wird, was immerhin eine weitergehende Zersetzung des Zuckers befürchten lässt. Ist die Temperatur zu niedrig, oder die Salzsäuremenge zu gering, so ist die Ausbeute weniger beträchtlich.

**) Dieser Operation legt Worm Müller einen besonderen Werth bei, indem er angibt, dass hierdurch die Reinheit des Productes so gesteigert werde, dass ein Umkrystallisiren unnöthig sei.

***) Nach Soxhlet soll es nicht gelingen aus gewöhnlichem Alkohol reine Traubenzuckerkrystalle zu erhalten, da sich vor dem Krystallisiren immer ein Syrup bilde. Otto vermeidet dies, indem er den umzukrystallisirenden Traubenzucker 5—10 Minuten lang mit einer zur vollständigen Lösung nicht ganz ausreichenden Menge absoluten Alkohols am Rückflusskühler kocht, dann durch einen Heisswassertrichter in einen Kolben filtrirt, diesen verkorkt und sofort unter einen Strom kalten Wassers bringt. Nach einigen Stunden beginnt die Ausscheidung ohne vorherige Syrupbildung und geht dann, wenn die Lösung nach dem Abkühlen an einen kühlen Ort gestellt wird, in 24 Stunden vollständig von statten.

†) Ich will bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass neuerdings Arno Behr

Das Aussehen der drei Präparate war völlig schneeweiss, alle drei erwiesen sich mit 10 % Alkohol geschmolzen selbst in dickeren Schichten völlig farblos, blieben sogar nach einviertelstündigem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure unverändert und hatten einen Schmelzpunkt von 146°. Bei der Elementaranalyse ergaben sie Zahlen, die sehr gut mit der Formel stimmten.

Das specifische Drehungsvermögen fand Otto zu 52,84, 52,87 und 52,81, was sehr gut mit der von Soxhlet gefundenen Zahl 52,85 übereinstimmt.

Hieraus schliesst Otto, dass man nach der Schwarz-Neubauer'schen Methode einen eben so reinen Traubenzucker erhalten kann, wie nach Soxhlet's Vorschrift, und dass sich beim Umkrystallisiren der Dextrose sowohl Aethyl- wie Methylalkohol verwenden lässt. Die Schwarz-Neubauer'sche Methode hat gegenüber der von Soxhlet den Nachtheil, dass sie nur sehr langsam zum Ziele führt, dadurch aber auch den Vortheil, dass sie zu keiner Zeit eine irgend erhebliche Arbeit nöthig macht; ausserdem liefert sie die beste Ausbeute.

Hinsichtlich der Titrirung mit Knapp'scher Lösung erkennen die Verfasser an, dass wenn man in der von Soxhlet angegebenen Weise verfährt, d. h. wenn man die ganze in einem Versuche anzuwendende Zuckerlösung in einem Acte der unverdünnten Knapp'schen Lösung zusetzt, das Reductionsverhältniss keineswegs das ursprünglich von Knapp angegebene 1 *cc* = 2,5 *mg* Traubenzucker ist, sondern dass dann, wie Soxhlet fand, 1 *cc* 2,02 *mg* Traubenzucker (in $^1/_2$ procentiger Lösung) entspricht. Dagegen weisen sie darauf hin, dass, wenn man die zuerst von Worm Müller und Hagen*) angegebenen Bedingungen einhält, d. h. wenn man die Knapp'sche Lösung mit dem 3—4 fachen Volumen Wasser verdünnt, die Zuckerlösung successive (in Mengen von circa 2 *cc*) zusetzt und zwischen jedem Zusatz $^1/_2$—1 Minute kocht, das Reductionsverhältniss für Lösungen von 1—0,05 % Traubenzuckergehalt gleich dem von Knapp angegebenen 1 *cc* = 2,5 *mg* ist.**) Die

---

(Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 1104), sowie auch O. Hesse (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 2349) angegeben haben, dass sich Traubenzucker auch aus wässriger Lösung krystallisirt erhalten lässt.

*) Pflügers Archiv f. d. gesammte Physiologie **16**, 569; 590 und **23**, 220.

**) Sind sehr verdünnte Lösungen zu titriren, so bewirkt das in Form von Zuckerlösung zugesetzte Wasser natürlich auch eine beträchtliche Verdünnung,

Resultate sind, wie Soxhlet gezeigt hat, auch von der zur Erkennung des Endpunktes gewählten Reaction abhängig. Worm Müller bediente sich der von Pillitz angegebenen: Tüpfeln auf Filtrirpapier und Behandeln der befeuchteten Stelle mit Salzsäuredampf und Schwefelwasserstoff; Otto benutzt die etwas empfindlichere Lenssen'sche, nämlich Prüfen des Filtrates mit Essigsäure und Schwefelwasserstoff. Die Resultate zeigen jedoch keine erheblichen Differenzen, und speciell sind die ausführlicher mitgetheilten Zahlen von Otto alle in fast absoluter Uebereinstimmung unter einander und mit dem Knapp'schen Reductionsverhältnisse.

Ueber die Bestimmung des Stärkemehls in Körnerfrüchten hat G. Francke*) Mittheilungen gemacht. Darnach ist ein Ueberführen der Stärke in Dextrose mit Hülfe von Salz- oder Schwefelsäure deshalb nicht ausführbar, weil sich dabei auch ein Theil der Cellulose in Traubenzucker verwandelt. Eine Erhitzung mit Wasser allein unter Druck bewirkt nur eine sehr allmähliche Auflösung der Stärke.

Versucht man zuerst mit Malzauszug eine Vorverzuckerung der Stärke vorzunehmen und hierauf mit Wasser unter Druck eine vollständige Ueberführung in Zucker zu bewirken, so erhält man nach dem Verfasser durch Zersetzung der erst gebildeten Maltose ebenfalls zu niedrige Resultate. Francke empfiehlt deshalb am meisten mit Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Milchsäure**) in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen.

Soxhlet gibt demgegenüber in seiner bereits früher***) besprochenen Arbeit über diesen Gegenstand an, dass beim Erhitzen mit Wasser allein gar keine und beim Erhitzen mit Wasser und Milchsäure nicht alle Stärke in Zucker umgewandelt werde.

---

deshalb empfiehlt es sich, bei etwa 0,1 procentigen Lösungen die Knapp'sche Flüssigkeit anfänglich nur mit 3 Volumen und bei etwa 0,05 procentigen nur mit 2 Volumen Wasser zu verdünnen.

*) Zeitschrift für Spiritusindustrie 1882 p. 306; durch Ber. d. deutsch. chemischen Gesellschaft z. Berlin 16, 976.

**) Weniger als 0,5 %, da bei diesem Verhältniss schon Cellulose mitgelöst wird.

***) Diese Zeitschrift 22, 100.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Zur Entdeckung und annähernden Schätzung von Leuchtga in der Luft hat C. v. Than*) zwei Diffusionsmanometer construirt auf welche hier aufmerksam gemacht wird.

Zum Nachweise von Chlorkalk in Wasser stellt A. Nesbit** eine Jodkaliumstärkelösung in folgender Weise dar: 6 *g* Jodkalium wer den in 500 *g* kochendem Wasser gelöst, zu der siedenden Lösung setz man allmählich eine Anreibung von 6 *g* Stärke mit 30 *g* kaltem Was ser und erhält das Ganze sodann 30 Minuten lang im Sieden; die ist durchaus nöthig, wenn das Reagens empfindlich sein soll. Man mus es sofort benutzen, denn durch die Aufbewahrung verliert es sein Empfindlichkeit. Die Prüfung selbst führt man aus, indem man in Becherglase, welches auf ein weisses Blatt Papier gestellt ist, das zu untersuchende Wasser mit 5 *cc* Jodkaliumstärkelösung versetzt; tritt kein Färbung ein, so versetzt man eine neue Probe Wasser mit 1 *cc* Jod kaliumstärkelösung und so fort mit immer geringeren Mengen (bis $^1/_{10}$ *cc* der letzteren. Je geringer die Menge des Chlorkalks im Wasser ist um so geringer muss auch die Menge des Reagens sein, wenn die Gegen wart des ersteren deutlich erkannt werden soll.

Zur Prüfung der Milch empfiehlt A. Jörgensen***) das Abbe'sche Refractometer. Bei Verwendung desselben haben die Milchkügel chen nur geringen Einfluss, denn ganze Milch, oder dieselbe Milch ab gerahmt oder wiederholt filtrirt, gab immer dieselbe Zahl; das Refrac tometer gibt daher den Brechungsindex des Milchserums an. De Index der Milch schwankt zwischen 1,3470 und 1,3515; ein Zusat von 10 % Wasser erniedrigte denselben derart, dass er noch unte der niedrigsten Grenze lag, welche die untersuchte Milch überhaup

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **15**, 2790.

) Pharm. Centralhalle **24, 122.

***) Landwirthsch. Jahrbücher **11**, 701; durch Pharm. Centralhalle **24**, 110.

zeigte. Am besten untersucht man die Milch vor und nach der Behandlung mit Labflüssigkeit. Der Brechungsindex der Molken liegt, zumal bei Mischmilch, innerhalb sehr enger Grenzen, nämlich zwischen 1,3440 und 1,3455; bei den Molken der Milch einzelner Kühe wurde er von 1,3465 bis 1,3433 gefunden. Der Index der Molken bleibt beim Aufbewahren nicht derselbe, sondern verändert sich nach einigen Tagen oder Wochen, was wohl der Einwirkung von Mikroorganismen zuzuschreiben sein dürfte. Durch Feststellung des Brechungsindex von Milch und Molken soll sich noch ein Zusatz von nur 10 % Wasser zur Milch feststellen lassen.

Die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch nach Liebermann*) fällt nach Versuchen von C. H. Wolff**) deshalb zu niedrig aus, weil sich ein Theil des zum Ausschütteln des Milchfettes benutzten wasserhaltigen Aethers in der wässrigen Flüssigkeit löst, ohne jedoch, wie bereits Soxhlet bemerkt, ein entsprechendes Quantum Milchfett in derselben zurückzuhalten. Das Total-Volumen der ätherischen Fettlösung ist mithin geringer, als Liebermann annimmt, folglich pipettirt man in dem vorschriftsmässig abzuhebenden Theil derselben verhältnissmässig zu viel Fett ab, und die Resultate fallen daher zu hoch aus. Wolff hat sich bemüht durch Veränderung der von Liebermann angegebenen Mischungsverhältnisse den gefundenen Fehler zu eliminiren. Nach mehreren Versuchen gelang es ihm Zahlen zu erhalten, welche mit den nach gewichts-analytischer Methode ausgeführten Fettbestimmungen (durch Extraction des Trockenrückstandes) übereinstimmten, und zwar bei Anwendung folgender Mischungsverhältnisse: 50 *cc*-Milch, 3 *cc* Kalilauge (1, 145 der Pharmacopöe) und 54 *cc* wasserhaltiger Aether wurden bei 17—18° C. tüchtig geschüttelt, 20 *cc* der Aetherfettlösung abpipettirt, im tarirten Kölbchen verdunstet und gewogen.

Prüfung der Butter. J. Zanni***) macht auf das Vorkommen von Butter aufmerksam, welche mit Buttersäure versetzt ist, um die Menge der löslichen Säuren in der Butter verhältnissmässig zu erhöhen, diejenige der unlöslichen relativ zu vermindern. Solche Butter soll als

---

*) Diese Zeitschrift 22, 383.

**) Pharm. Centralhalle 24, 435; vom Verfasser eingesandt.

***) Quelques nouveaux essais des beurres fondus, Constantinople, Imp. A. Zellich & Fils 1883; vom Verfasser eingesandt.

»sibirische Butter« zu Konstantinopel in den Handel gebracht werden; sie gibt nach dem Verfahren von Hehner und Angell normale Zahlen für die unlöslichen Fettsäuren, mithin ist das genannte Verfahren nicht geeignet zur Entdeckung der in Rede stehenden Fälschung. Zanni empfiehlt nun eine Reihe von Prüfungen, die stets ein sicheres Resultat geben sollen. Ich theile hier diejenigen derselben mit, welche nicht bereits ganz allbekannt sind, und zwar mit Rücksicht darauf, dass das Prüfungsverfahren in Konstantinopel thatsächlich ausgeführt wird. Dasselbe bezieht sich auf eingeschmolzene Butter.

1) Man erhitzt eine Probe der Butter in einer kleinen Porzellanschale auf 130°, lässt mehrere Stunden (besser 1 Tag) lang erkalten und rührt die Masse dann kräftig mit einem Glasstab um. Man soll nun fremde Fette am Geruch erkennen können.

2) 2 *g* Butter werden verascht; reine (ungesalzene) Butter hinterlässt per Gramm 0,012 *g* Asche, Margarin des Handels 0,025 *g*; andere Fette noch mehr.

3) Die Butter wird mit destillirtem Wasser gewaschen, und das Waschwasser acidimetrisch titrirt; die Menge der so gefundenen Säure muss von der Menge der nach Hehner und Angell gefundenen löslichen, beziehungsweise den nach Reichert gefundenen flüchtigen Fettsäuren abgezogen werden, welche in der nicht gewaschenen Butter bestimmt sind.*)

4) Die mikroskopische Untersuchung zeigt, ob thierische Membranen in der Butter vorhanden sind. (Ausserdem soll das Mikroskop auch über die Fettmasse selbst Aufschlüsse geben.)

Zur Entdeckung vegetabilischer Oele dienen die folgenden Proben:

5) Man reibt eine Probe der Butter, am besten nachdem man sie mit ozonisirtem Wasser behandelt hat, kräftig in der flachen Hand; Sonnenblumen- oder Baumwollsamenöl verrathen sich hierbei am Geruch.

6) Man schmilzt die Butter so vollständig wie möglich und lässt darauf auf 18—25° erkalten; bei dieser Temperatur setzt sich das vegetabilische Oel als flüssige Schicht auf der Oberfläche der Masse ab, kann mit der Pipette abgehoben und approximativ bestimmt werden.

---

*) Ich würde es für rationeller halten, die Menge der löslichen beziehungsweise flüchtigen Fettsäuren erst in der völlig ausgewaschenen, dann wieder getrockneten filtrirten Butter zu bestimmen. W. L.

7) Nach Dalican kann man durch Pressen der unlöslichen Fettsäuren (deren Titer man immer bestimmen sollte) die Menge der Oelsäure, darauf durch Alkohol oder Magnesiumacetat die Stearinsäure bestimmen. Der Verfasser hält jede Butter, welche mehr als 53 % Oelsäure enthält, für versetzt mit vegetabilischem Oel.

Als neues Verfälschungsmittel für Schmalz und Butter beschreibt John Muter*) ein Fett, welches er für das bei Reinigung des Baumwollsamenöles abgeschiedene Stearin hält. Dasselbe hat bei 100° F. (37,7° C.) ein specifisches Gewicht von 0,9115—0,912, gibt bei der Verseifung 95,5 % fette Säuren, welche alle unlöslich sind, und ist vollständig löslich in Aether, sowie in heissem absolutem Alkohol. Es wird nicht unter 90° F. (32,2° C.) völlig flüssig, bleibt dann aber als gelbes Oel, vom Geruch feinen Baumwoll-Salat-Oeles, flüssig, um erst bei 40° F. (circa 1° C.) nach einiger Zeit wieder zu erstarren. In Schmalz ist es an seinem hohen specifischen Gewicht zu erkennen, auch wird die zur Bestimmung des letzteren geschmolzene Schmalzprobe, falls sie mit dem fraglichen Oele verfälscht war, nicht so leicht erstarren, als reines Schmalz. Durch Beimischung des fraglichen »Baumwollstearines« soll das specifische Gewicht der Kunstbutter erhöht und ihre Consistenz im Winter gleichzeitig mit dem Aussehen verbessert werden.

Im Cacao hat bereits J. Bell**) ein dem Theïn ähnliches Alkaloid neben Theobromin gefunden. Ernst Schmidt***) constatirt nun, dass dies Alkaloid in der That Caffeïn sei, und schlägt vor zur Trennung der beiden Alkaloide, deren verschiedene Löslichkeit in kaltem Benzol zu benutzen.

Das Theobromin (beziehungsweise die Alkaloide) bestimmt L. Legler,†) indem er 20—25 *g* Cacao oder 50 *g* Chocolade vollständig entfettet, mit 500 *cc* einer 4procentigen Schwefelsäure einige Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt und das Theobromin aus

*) The Analyst 7, 93. In The Analyst 7, 128 wird auch Cocosnussöl (an seinem Geruche kenntlich) als amerikanisches Verfälschungsmittel für Schmalz genannt.

**) Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel B. 1, S. 85.

***) Arch. d. Pharm. 221, 675.

†) X. u. XI. Jahresbericht d. kgl. chem. Centralstelle für öffentl. Gesundheitspflege zu Dresden, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft z. Berlin 15, 2938. Die Methode ist eine Modification des Wolfram'schen Verfahrens (diese Zeitschrift 18, 346), welches dem Verfasser keine günstigen Resultate gegeben hat.

der abfiltrirten sauren Lösung durch einen Ueberschuss von phosphorwolframsaurem Natron fällt. Nach vollständigem Absetzen des Niederschlages (24 Stunden) filtrirt man, wäscht mit 6—8 procentiger Schwefelsäure aus und löst den Niederschlag in chlorfreier Natronlauge oder in Natriumcarbonat auf. Der Lösung wird nun so viel Schwefelsäure zugefügt, dass die Reaction nur noch schwach alkalisch bleibt, die Flüssigkeit unter Zusatz von Quarzsand vollkommen eingedampft, der Rückstand bei 110° C. getrocknet und bei 70—90° C. mit Amylalkohol *) extrahirt. Die Lösung wird zuerst abdestillirt, der Rest des Lösungsmittels durch Verdunsten in tarirter Platinschale verjagt, gewogen, geglüht und wieder gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen entspricht dem Theobromin.

Bei Untersuchung von Rum verschiedener Herkunft fand E. List,**) dass Ameisensäure ein constanter Bestandtheil des echten Rums ist, daher der Nachweis desselben als Beweis für stattgehabte Verfälschung nicht dienen kann.

Zur Entdeckung freier Mineralsäuren im Essig dampft Wharton***) etwa 30 *g* desselben zum dicken Syrup ein, lässt bis Handwärme erkalten und rührt dann einige Centigramme chlorsaures Kali darunter. Ist mehr als 1 % Schwefelsäure im Extract, so entzündet sich die Masse heftig; geringere Mengen werden noch an dem eintretenden Chlorgeruche (der auch bei Gegenwart von Salzsäure auftritt) erkannt.

Mit Anilingelb gefärbte Nudeln fanden Mercier und Bertherand†) in Algier fast allgemein im Gebrauch. Die Färbung wird durch verdünnte Schwefelsäure fast augenblicklich zerstört, während Safranfarbe durch dieselbe kaum angegriffen wird.

Die Unterscheidung des Reismehles von Buchweizenmehl gelingt nach Aug. Lehn††) wenn man 1 *g* Mehl mit 2 *g* concentrirter Kalilauge und Wasser auf dem Wasserbade bis zur Kleisterbildung erwärmt und dann mit Salzsäure versetzt. Bei Reismehl wurde der Kleister gelblich und nach dem Versetzen mit Salzsäure weiss. Buchweizen gab

---

*) Derselbe wird zweckmässig zuerst mit Alkalien behandelt, dann rectificirt und schliesslich von Wasser befreit.

) Repert. d. analyt. Chemie **3, 33; vom Verfasser eingesandt.

***) American Journal of Pharm. **54**, 100; Arch. d. Pharm. **220**, 469.

†) Journal de Pharm. et de chim. [5 sér.] **5**, 428; Arch. d. Pharm. **220**, 467.

††) Pharm. Centralhalle **24**, 130.

einen dunkelgrünen Kleister, der mit Salzsäure sich roth färbte. Bei Mischungen beider Mehle entstehen intermediäre Färbungen. Wird ein mit Reismehl vermischtes Buchweizenmehl unter Wasser ausgeknetet, so bleibt das Reismehl im Rückstand.*) Reismehl färbt salzsäurehaltigen Weingeist**) innerhalb 6 Tagen nicht, Buchweizenmehl färbt denselben bräunlich.

Ist ein Farbstoff in der Faser fixirt oder mit Hülfe von Albumin aufgedruckt? Sichere Antwort auf diese Frage gibt nach R. Meyer***) die mikroskopische Untersuchung des betreffenden Gewebes. Behandelt man dasselbe mit der Nadel so weit, dass die einzelnen Baumwollfasern isolirt werden, so erscheinen diese, falls sie von den farbstoffbildenden Materialien in gelöstem Zustande durchtränkt worden waren, durch ihre ganze Masse hindurch gleichmässig gefärbt und durchscheinend. Bei den mit Hülfe von Albumin bedruckten und durch Dämpfen fixirten Färbungen dagegen erscheinen die Fasern selbst vollkommen ungefärbt, aber an zahlreichen Stellen derselben findet man gefärbte Fetzen coagulirten Albumins von aussen angeklebt, oder in Folge der Maceration frei im Sehfelde. Ist Bleichromat auf diese Weise fixirt worden, so erscheinen bei durchfallendem Licht die Farbstoff-Albuminflocken fast schwarz, bei auffallendem Licht dagegen tritt die roth-gelbe Farbe deutlich hervor.

Nachweis und Bestimmung der Pikrinsäure. Nach G. Christel†) bildet die Pikrinsäure weissgelbliche Blättchen, welche an der Luft unter Aufnahme von Ammoniak sich tief gelb färben. Die Lösungen des Trinitrophenols in verdünnten Säuren, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind farblos. Verdunstet man die Lösung in Chloroform zur Trockne, so bleibt ein farbloser Rückstand, der sich durch einen Tropfen Wasser tief gelb färbt. Löst man eine gelb gewordene (ammoniakhaltige) Pikrinsäure in wenig Wasser, setzt das 2—3 fache Volumen Aether zu und schüttelt, so wird nur ein Theil der Säure vom Aether aufgenommen,

---

*) Vergleiche hierzu die Angaben von C. Bernbeck über das Verhalten maishaltigen Mehles beim Auskneten (diese Zeitschrift **21**, 435).

) Diese Zeitschrift **20, 579. Im Anschluss hieran möchte ich auf die praktisch wohl kaum zur Analyse von Gemischen zu verwerthenden Angaben von Symons (Arch. d. Pharm. **221**, 73; Pharm. Centralhalle **24**, 150) aufmerksam machen.

***) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16**, 456; vom Verfasser eingesandt.

†) Arch. d. Pharm. **221**, 190.

und neue Aethermengen lösen fast keinen Farbstoff mehr auf. Zusatz von Essigsäure ändert an diesem Verhalten nichts, wohl aber lässt sich nach Zusatz von etwas Schwefelsäure die Pikrinsäure durch Aether ausschütteln. Ammoniak entzieht dem Aether die gelöste Pikrinsäure; das goldgelbe pikrinsaure Ammon ist in Aether unlöslich. Chloroform entzieht sowohl der reinen wässrigen als der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung die Pikrinsäure nur zum Theil. Man wird also bei Untersuchung auf Pikrinsäure am besten die mit Schwefelsäure versetzte Lösung durch Ausschütteln mit Aether erschöpfen.

Setzt man zu einer Lösung von Pikrinsäure oder pikrinsaurem Ammon in Wasser neutrales Bleiacetat oder Kupfersulfat, so entsteht kein Niederschlag, fügt man aber nur eine geringe Menge Alkali (Ammoniak) hinzu, so entsteht bei Bleiacetat ein röthlichgelber, bei Kupfersulfat ein grünlicher Niederschlag. 1 *mg* Pikrinsäure in 5 *cc* Wasser gab erst nach einiger Zeit einen deutlichen Kupferniederschlag. Dagegen gibt noch $^1/_{20}$ *mg* Pikrinsäure in 5 *cc* Wasser gelöst mit einigen Tropfen basischen Bleiacetats (Bleiessig) starke Opalescenz und später einen geringen, deutlich gelben Niederschlag. Dieser Niederschlag wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Bei anhaltender Behandlung der Bleiessig-Niederschläge mit Wasser geht ein Theil der Pikrinsäure in Lösung, während eine anscheinend noch basischere Verbindung von dunkel- bis pomeranzengelber Färbung zurückbleibt.

Ein ähnliches Verhalten gegen Bleisalze zeigen die gelben Farbstoffe aus Quercus tinctoria L. (Quercitron), aus dem Holze der Broussonetia tinctoria Kth. (Gelbholz). Diese und ähnliche Farbstoffe, denen man bei Untersuchung von Aquarellfarben nicht selten begegnet, unterscheiden sich jedoch von der Pikrinsäure dadurch, dass sie weder von Cyankalium verändert, noch durch Zinnoxydul-Kali reducirt werden; auch sind die Niederschläge niemals so hellgelb wie diejenigen der Pikrinsäure. Wasserlösliches Anilingelb des Handels löst sich zu einer rothgelben, in starker Verdünnung rein gelben Flüssigkeit, die durch Bleiessig nur sehr unvollständig gefällt, durch Cyankalium nicht verändert, durch Salzsäure aber sofort purpurn gefärbt wird.

Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung des Trinitrophenols mit einer wässrigen Lösung von Methylgrün ($C_{20}H_{16}[CH_3]_5N_3$), so entsteht ein grüner, in viel Wasser zur blaugrünen Flüssigkeit löslicher Niederschlag; in Essigsäure und anderen Säuren ist der Niederschlag ebenfalls löslich. Auch mit organischen Basen (Alkaloiden) gibt die Pikrinsäure,

wie bekannt, Niederschläge, die sich jedoch ebenfalls zur Abscheidung derselben nicht eignen. Beim Kochen von Pikrinsäurelösungen mit Chamäleon werden bedeutende Mengen des letzteren reducirt. Fügt man zu einer wässrigen Pikrinsäurelösung Zinnchlorür, so scheidet sich ein gelbbrauner Niederschlag aus; setzt man aber nur sehr wenig Ammoniak hinzu oder hat man kalische Zinnoxydullösung*) zugesetzt, so wird die Flüssigkeit roth**) unter Bildung von Pikraminsäure. Aehnlich wirkt Schwefelwasserstoff auf alkoholische Pikrinsäurelösung; schnell und schön wird Pikrinsäurelösung durch Schwefelammonium geröthet. Bei Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Pikrinsäure entsteht eine gelbröthliche, trübe Flüssigkeit; giesst man dieselbe ab und setzt ihr ein vielfaches ihres Volumens Aethylalkohol zu, lässt einige Zeit stehen und filtrirt, so wird die Flüssigkeit grünlich und geht endlich durch Blauviolett in Rothviolett über. Erwärmt man eine selbst sehr geringe Menge Pikrinsäure (viel weniger als 1 *mg*) oder pikrinsaures Alkali mit Salzsäure und Zinnchlorür, lässt erkalten, fügt eine minimale Menge Kaliumchlorat zu und erwärmt schwach, so wird die Flüssigkeit grüngelb, zuletzt schön blau; ein höchst geringer Ueberschuss von Kaliumchlorat reicht hin, die Farbe zu zerstören. Bei Gegenwart organischer Substanzen tritt diese Reaction nicht deutlich ein. Eine der empfindlichsten und sichersten Reactionen ist die bekannte Umwandlung der Pikrinsäure durch Erwärmen mit Cyankalium in rothe Phenylpurpursäure. Trinitrokresol gibt beim Behandeln mit Cyankalium in ganz ähnlicher Weise Kresylpurpursäure. Setzt man zu einer nicht ganz gesättigten wässrigen Pikrinsäurelösung Rhodankalium und erwärmt, so entstehen in der anfangs klar gebliebenen Flüssigkeit zahlreiche gelbliche Krystallnadeln, die das auffallende Licht prachtvoll grün und roth reflectiren. Trennt man die Krystalle von der Flüssigkeit, trocknet sie und berührt sie mit einem glühenden Körper, so explodiren sie äusserst heftig. Stickstoffhaltige Gewebe (Wolle, Seide) färben sich in wässriger Pikrinsäurelösung dauernd gelb (was auch bei anderen Farbstoffen geschieht); absoluter Alkohol, Salzsäure, verdünnte Aetzlaugen, wässriges Ammoniak entziehen so gefärbten Stoffen die Pikrinsäure ganz oder theilweise; der

---

*) Dargestellt durch Versetzen von Zinnchlorürlösung mit so viel Kaliumhydroxyd bis der entstandene Niederschlag sich eben gelöst hat.

**) Setzt man zu einer Chlorbaryumlösung einige Krystalle Aetzbaryt und zu dieser Lösung eine nicht zu verdünnte Auflösung von Pikrinsäure, so entsteht ein rother Niederschlag.

Verdunstungsrückstand der so erhaltenen ammoniakalischen Lösung eignet sich besonders für die Bleiessig- und die Cyankaliumreaction. Thierkohle, in geringer Menge einer Pikrinsäurelösung zugesetzt, entfärbt diese nicht, grössere Mengen können die Pikrinsäure ihren Lösungen vollständig entziehen.

Zur Prüfung des Bieres auf Pikrinsäure verdunstet Christel 200 *cc* desselben zur Syrupconsistenz, bringt den Verdunstungsrückstand in ein Kölbchen, setzt 50 *cc* 90procentigen Aethylalkohol zu, lässt 24 Stunden stehen, während deren das Ganze wiederholt tüchtig durchgeschüttelt wird, filtrirt, zieht nochmals mit 30 *cc* Alkohol aus, verdunstet die gemischten Filtrate zur Syrupconsistenz, setzt dem Rückstand 4—5 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und darauf in einem mit Kork verschliessbaren Reagircylinder das 5—6fache Volumen Aether zu. Nach starkem und andauerndem Schütteln der Mischung wird der Aether decantirt, nochmals 2—3 Tropfen Schwefelsäure zugesetzt und wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Die gemischten ätherischen Lösungen werden in einem Porzellanschälchen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, der Rückstand zu etwa 5—10 *cc* mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Ammoniak neutralisirt. Die so erhaltene Lösung kann nach den obigen Angaben weiter geprüft werden. Quantitativ bestimmte Christel die Pikrinsäure colorimetrisch, indem er die Farbenintensität einer durch Erwärmen mit Cyankaliumlösung aus dem Untersuchungsobject erhaltenen Phenylpurpursäure-Lösung mit der Farbenintensität gleichzeitig und unter genau denselben Bedingungen hergestellter Lösungen von verschiedenem, aber bekanntem Gehalt (an Pikrinsäure) vergleicht. Dieses Verfahren gestattet vergleichende Bestimmungen bis zu 1 *mg* Pikrinsäure in 100 *cc* Lösung.

Entdeckung von Solaröl in Petroleum. Während Petroleum mit einem specifischen Gewicht von 0,795—0,804 verkauft wird, findet man Solaröl von 0,830—0,870 specifischem Gewicht; ein wesentlich höheres specifisches Gewicht als 0,804 erregt also den Verdacht eines Zusatzes von Solaröl, beweist aber noch nicht dessen Gegenwart. Der Siedepunkt des käuflichen Petroleums steigt von 180—250° C., während das, was als Solaröl verkauft wird, der zwischen 240 und 300° C. siedende Antheil des Braunkohlentheeröles ist. Die fractionirte Destillation wird also ebenfalls einen Anhaltspunkt für Annahme der Gegenwart von Solaröl in Petroleum, aber keinen Beweis für dieselbe, bieten können. Schüttelt man gleiche Volumina Solaröl und concentrirte Schwefelsäure, so

wird erstere sich braun, die letztere sich dunkelrothbraun färben; gut gereinigtes Petroleum bleibt bei der gleichen Prüfung farblos, nur die Säure färbt sich schwach bräunlich. Der Werth dieser Reaction ist jedoch durch den Reinheitsgrad des Solaröles, beziehungsweise des Petroleums bedingt, die Unterschiede, welche die Probe bietet, werden bei sehr gut gereinigtem Solaröl einerseits und schlecht gereinigtem Petroleum andererseits weniger scharf hervortreten. Nach G. Heppe*) eignet sich zum sicheren Nachweis des Solaröles in Petroleum das Kupferbutyrat; die betreffenden Versuche sind mit gutem amerikanischem Petroleum und mit Solaröl aus der Weissenfelser Gegend gemacht. Erwärmt man nämlich das blaugrüne, pulverige, vollkommen trockene Kupferbutyrat**) mit reinem Petroleum, so löst sich dasselbe ebenso wie im Solaröl mit blaugrüner Färbung auf. Erhitzt man diese Lösung bis auf 210° C., so bleibt dieselbe, falls reines Petroleum vorlag, noch grün und klar, die Lösung des Kupferbutyrates in Solaröl wird dagegen schon bei 120° C. gelb und scheidet gelbe Flocken aus. In Gemischen erkennt man an dieser gelben Verfärbung die Gegenwart von Solaröl; war der Zusatz von Solaröl nur gering, so tritt bei 120° eine grünlich-gelbe Färbung ein, bei 200—210° ist die Färbung dann aber rein gelb, während bei reinem Petroleum die Lösung grün und klar bleibt. Wurde die Lösung des Kupfersalzes in Petroleum bis zum Sieden (240° C.) erhitzt, so zersetzte sich das Salz unter Ausscheidung eines braunen Niederschlages, aber auch in diesem Falle war das über dem Niederschlage stehende Oel nicht gelb, sondern grünlich, während es bei Solaröl und solarölhaltigem Petroleum mit brauner oder gelblichbrauner Farbe über dem Niederschlage stand.

Die Methoden zur Werthbestimmung des Theerpechs (Bray) haben, wie Muck***) auf Grund eigener Erfahrungen mittheilt, praktisch wenig Bedeutung. Muck hat in einem Haufen von Bray-Stücken, welche äusserlich schlechterdings nicht unterscheidbar waren, Proben von gänzlich verschiedener Beschaffenheit gefunden, sodass es unmöglich erscheint, aus der Untersuchung einzelner Stücke auf die Beschaffenheit einer ganzen Lieferung zu schliessen.

---

*) Chemisch-technischer Centralanzeiger **1**, 73.

**) Aus gewöhnlicher käuflicher Buttersäure hergestellt.

***) Glückauf, Berg- u. Hüttenm. Ztg. für den Niederrhein und Westfalen 1883, Nr. 36; vom Verfasser eingesandt.

Die Bestimmung des Ammoniaks im Gaswasser führt Knublauch*) aus, indem er 100 *cc* des Untersuchungsobjectes in einem Halbliterkolben mit destillirtem Wasser bis zur Marke auffüllt und gut durchschüttelt. Mit dieser fünfmal verdünnten Lösung füllt man ein mit Glasstöpsel versehenes Fläschchen zu etwa $^2/_3$, gibt einige Stückchen gebrannten Kalk hinzu (etwa 5 *g* auf 100 *cc*) und lässt unter häufigem Umschütteln 1 Stunde stehen. 50 *cc* des Filtrates — die ersten trübe durchlaufenden Tropfen lässt man fortfliessen — werden nach Zusatz von etwas Rosolsäurelösung mit einer Säure alkalimetrisch titrirt. Verfasser benutzt eine im Verhältniss 1 : 1,7 verdünnte Normalsäure, von welcher unter den obigen Verhältnissen stets 6,3 *cc* zur Sättigung der constanten im Filtrat enthaltenen Kalkmenge erforderlich sind, während jeder weiter verbrauchte Cubikcentimeter 0,1 % Ammoniak (NH_3) entspricht. Zum Abmessen der Säure bedient sich Verfasser eines eigens construirten, in Cubikcentimeter eingetheilten Cylinders mit einem engeren, etwas verlängerten Halse. Die 0-Marke befindet sich am unteren Theile des Halses, der Raum zwischen dieser und einer am oberen Theil des Halses angebrachten Marke fasst 6,3 *cc*. Die von demselben Verfasser im Anschluss an die eben besprochene Abhandlung gegebene, auf ganz ähnlichem Principe beruhende Methode zur Bestimmung des Ammoniaks in dem Abflusswasser von der Verarbeitung des Gaswassers, welche in den Händen von Nichtfachleuten noch technisch brauchbare Resultate geben soll, kann hier nur erwähnt werden.

Der Werth der Hausenblase ergibt sich nach F. Prollius**) aus dem Aschen- und Feuchtigkeitsgehalt, der Menge des im Wasser unlöslichen Rückstandes, der Viscosität der Lösung und der mikroskopischen Untersuchung. In 12 verschiedenen Sorten Hausenblase fand Prollius 0,13—3,2 % Asche (in den besseren bis 1,2 %). Die Menge der Feuchtigkeit betrug in einem Falle 1,5 %, in den 11 anderen 16—19 %, diejenige des beim Kochen mit Wasser unlöslich bleibenden Rückstandes bei den besseren Sorten 0,4—3 %, bei den schlechteren bis zu 21 %. Zur Bestimmung der Viscosität wurde eine durch einstündiges Erhitzen erhaltene Lösung von 1 Theil Hausenblase in 50 Theilen destillirten Wassers bis auf 90 Theile verdünnt und die filtrirte Lösung im Viscosimeter***) geprüft. 25 *cc* brauchten hierbei zum voll-

*) Journal für Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung; vom Verf. eingesandt.
) Pharm. Centralhalle **24, 335.
***) Vergleiche diese Zeitschrift **20**, 465.

ständigen Ausfliessen 6—8$^{1}/_{2}$ Minuten. Höchst wichtige Merkmale zur Beurtheilung der Echtheit und Güte einer Hausenblase bietet die mikroskopische Untersuchung der durch zweitägiges Aufweichen in Wasser vorbereiteten Proben; das Original enthält diesbezüglich die zum Verständniss erforderlichen Abbildungen.

Das ätherische Zimmtöl unterscheidet sich von dem der Cassia nach Woodland*) dadurch, dass es Salpetersäure von 1,36 specifischem Gewicht orangegelb und roth färbt unter Bildung eines gelben Harzes an der Oberfläche, wobei ein Geruch nach Bittermandelöl entsteht. Die Reaction tritt plötzlich unter heftiger Entwicklung salpetriger Dämpfe ein und endlich hinterbleibt eine klare gelbe Flüssigkeit. Cassiaöl gibt mit der Säure eine dunkelgrünbraune Harzmasse, die auf einer gelblichen Flüssigkeit schwimmt, der Geruch nach Bittermandelöl tritt nicht auf, eine heftige Entwickelung von Gasen findet nicht statt. Mischungen von Zimmt- und Cassia-Oel geben mit Salpetersäure dieselbe Reaction wie das reine Zimmtöl, aber die zuletzt verbleibende Flüssigkeit ist nicht klar, sondern trübe. Spiritus aetheris nitrosi gibt mit Zimmtöl eine klare, mit Cassiaöl eine trübe Lösung. Nach A. H. Jackson**) ist die Dichte des Cassiaöles 1,0366, diejenige des Zimmtöles 1,0097.

Die Entdeckung von Baumwollsamenöl in Olivenöl gelingt nach Emilio Bechi***) sicher, wenn man 5 *cc* des Untersuchungsobjectes in einem Glaskölbchen mit 25 *cc* 98 procentigen Alkohols und 5 *cc* eines Reagens versetzt, welches aus einer Lösung von einem Gramm salpetersauren Silberoxydes in 100 *cc* 98 procentigen Alkohols besteht. Das Glaskölbchen wird dann im Wasserbade auf 84° C. erwärmt. Enthält das Olivenöl auch nur eine Spur Baumwollsamenöl, so wird es dunkel gefärbt; die Intensität der Färbung entspricht annähernd dem Gehalte an Baumwollsamenöl. Die Färbung selbst beruht auf einer Reduction des Silbersalzes durch das Glycerid des Baumwollsamenöles.

Ein Apparat zur Bestimmung des Luftgehaltes von Kohlensäure, welchen J. Sohnke†) construirt hat, kann hier nur erwähnt werden.

*) Pharm. Journ. and Transact. [3. sér.] No. 591, p. 344; Arch. d. Pharm. **220**, 63.

) Pharm. Ztg. **27, 624.

***) Pharm. Ztg. **28**, 547.

†) Pharm. Centralhalle **23**, 583.

Methoden zur Analyse von Eisenbahn-Stahl beschreibt Troilius,*) ich begnüge mich, auf das umfangreiche Original hier aufmerksam zu machen.

Zur Bestimmung von Chrom in Eisen und Stahl wiegt J. Oliver Arnold**) je nach dem Gehalt an Chrom 1—5 *g* der betreffenden Bohrspäne im bedeckten Becherglase ab, fügt 20 *cc* starke Salzsäure zu, erhitzt bis zur Beendigung der Reaction, spült Bedeckung und Seiten des Becherglases ab und verdunstet die Lösung bei mässiger Wärme zur völligen Trockne. Bei nicht zu rascher Verdunstung können die Chloride meist als bröckliger Kuchen vom Boden des Becherglases entfernt werden. Die trockne Masse wird mit einem Platinspatel zerdrückt und so vollständig als möglich in eine trockne Porzellanschale gebracht: die letzten im Becherglase hängen gebliebenen Reste entfernt man mit Hülfe von 2—3 *cc* verdünnter Salzsäure in einen Platintiegel, wäscht mit 1—2 *cc* Wasser nach, und verdunstet diese Lösung auf dem Sandbade zur Trockne. Wenn trocken, wird die ganze Menge der Chloride im Platintiegel vereinigt und zerrieben. Man mischt nun mit einem Gemenge aus gleichen Theilen trocknen Natriumcarbonates und Kaliumnitrates im Ueberschuss, schmilzt, löst die erkaltete Schmelze in 80 *cc* siedendem Wasser, fügt zur Zerstörung des Manganates 3—4 Tropfen Alkohol (aber nicht mehr) zu, und giesst die geklärte Flüssigkeit durch ein doppeltes Filter in ein reines Becherglas ab. Hierbei darf der Absatz so wenig wie möglich aufgerührt werden. Das Filter wird zuerst mit heissem Wasser, der Niederschlag darauf zweimal durch Decantation mit 30 *cc* heissem Wasser ausgewaschen. Beim zweiten Decantiren lässt man den Inhalt des Becherglases vorsichtig auf das Filter laufen, welches nun völlig abtropfen gelassen wird, ohne jedoch nochmals gewaschen zu werden. Diese Vorsicht beim Waschen ist durchaus erforderlich, um das Durchgehen des höchst fein vertheilten Eisenoxydes durch das Filter zu verhindern. Das klare, gelbe Filtrat wird mit Salzsäure im Ueberschuss erhitzt, bis alle salpetrigen Dämpfe verjagt sind, sodann siedend heiss mit Ammoniak gefällt, abfiltrirt, etwas gewaschen, in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Abscheidung der Kieselsäure verdunstet, der Rückstand mit 10 *cc* Salzsäure und 90 *cc* Wasser aufgenommen, filtrirt und nun das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt, getrocknet, geglüht und gewogen.

---

*) Chemical News **44**, 292.
) Chemical News **42, 285.

Die Methode zur Analyse der Wolframbronce, welche Jul. Philipp und P. Schwebel früher*) angegeben haben, hat Jul. Philipp**) weiter ausgearbeitet. Ich begnüge mich, auf die Abhandlung aufmerksam zu machen.

Den Nachweis von Wollschweissfett in Talg und anderen Fetten, welchen dasselbe bis zu 30 % beigemischt wird, basirt Leop. Mayer***) hauptsächlich auf Erkennung des Cholesterins, welches jedes Wollschweissfett in bedeutenden Mengen enthält. Zur Untersuchung wird das Object verseift, die Seife mit Aether ausgeschüttelt und der hier erhaltene Verdunstungsrückstand mit Salzsäure und Eisenchlorid (bei Gegenwart von Cholesterin rothviolette bis violette Färbung) oder auf andere Weise †) geprüft. Scheidet man aus der erhaltenen Seifelösung die Fettsäuren mit Schwefelsäure ab, so nehmen dieselben bei Gegenwart von Wollschweissfett schon nach wenigen Tagen eine gelbe Färbung und den charakteristischen Geruch des Wollschweissfettes an. Die Gegenwart destillirten, fast ausschliesslich aus freien Fettsäuren bestehenden Wollschweissfettes erhöht natürlich die Acidität des Untersuchungsobjectes entsprechend. Ich bemerke hierzu, dass ich seit lange bei Untersuchung der Fette in der Regel auch deren Acidität bestimme. Zu diesem Zwecke werden nach einer früher von mir angegebenen Methode††) 2—3 *g* Fett im Kölbchen in 20 *cc* Aether†††) gelöst, das Ganze mit 10 *cc* absolutem Alkohol versetzt, und mit wässriger (je nach dem Gehalte an Säuren $^1/_{10}$ oder $^1/_1$ Normal-) Natronlauge titrirt. Als Indicator dient Rosolsäure oder Phenolphtaleïn. Die Methode gibt bei hellen Oelen ausgezeichnet scharfe Resultate. Die Anwendung der leicht veränderlichen alkoholischen Natronlösung, welche beim Titriren selbst angenehmer ist, als die wässrige, dürfte nur in solchen Laboratorien am Platze sein, welche sehr viel einschlägige Bestimmungen zu machen

---

*) Diese Zeitschrift **20,** 137.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15, 499.

***) Dingler's pol. Journ. **247,** 305.

†) In einem Nachtrag zu seiner Arbeit „Zur Kenntniss der Cholesterine (Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **25,** 458) bestätigt E. Schulze die Angabe von O. Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. **211,** 283), dass die Lösung von Cholesterin in Chloroform beim Durchschütteln mit Schwefelsäure von 1,76 spec. Gew. nach wenigen Minuten eine purpurrothe Färbung annimmt, welche mehrere Stunden lang anhält.

††) Archiv d. Pharm. **220,** 678.

†††) Säurefrei oder von bestimmtem Säuregehalt.

haben; alkoholisches Ammoniak lässt die Endreaction nicht mit genügender Schärfe erkennen. W. L.

Eine rasche Bestimmung des Fettsäure- und Alkaligehaltes in Seifen führt Pinchon*) mit Hülfe einer als Scheidetrichter dienenden, oben verschliessbaren, unten mit Hähnen versehenen, kleinen Bürette aus. In diese bringt man 5 *cc* Normal-Salzsäure, setzt 1 *g* der zu untersuchenden Seife in dünnen Streifen und 8—10 *cc* Aether zu, verschliesst die Bürette und schüttelt von Zeit zu Zeit tüchtig um. Nach beendeter Zersetzung wird die wässrige Schicht tropfenweise in ein Becherglas ablaufen gelassen, die Aetherlösung mit Wasser gewaschen, bis letzteres nicht mehr sauer reagirt und durch Nachspülen mit Aether vollständig in eine Porzellanschale mit flachem Boden gebracht. Man verdunstet den Aether zunächst bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Trichter, trocknet den Rückstand und wägt. Durch Zurücktitriren der sauren Lösung erfährt man die Menge des in der Seife vorhanden gewesenen Alkalis.

Bestimmung des Zuckergehaltes von Rüben. Nach Schulze, Sachs und Anderen weichen die Polarisationen von unter verschiedenem Druck erpressten Zuckersäften desselben Rübenbreies von einander ab. Paul Degener**) hat nun bei vergleichenden Bestimmungen des Zuckergehaltes der Rüben gefunden, dass der bei Ausübung stärkeren Drucks hinterbleibende Pressrückstand nur in der Regel, nicht immer, wasserärmer ist, als der durch schwächeren Druck erhaltene. Der wahre Trockensubstanzgehalt ist immer geringer, als der aus dem specifischen Gewichte der Säfte berechnete scheinbare. In den auf verschiedene Weise erhaltenen Presssäften nimmt der Zuckergehalt nicht proportional dem Nichtzucker- respective Trockensubstanzgehalt zu oder ab. Wenn auch der durch schwächeren Druck erhaltene Saft meist an Trockensubstanz, d. h. sowohl an Zucker wie an Nichtzucker, reicher ist, so ist in dem durch stärkere Pressung dargestellten in der Regel zwar beides in geringerer Menge enthalten, aber die Abnahme jeder einzelnen der beiden Componenten ist nicht oder nur selten proportional der Gesammtabnahme. Der durch stärkere Pressung erhaltene Saft enthält in der Regel, aber nicht immer, mehr Nichtzucker. Hieraus scheint hervorzugehen, dass die durch stärkeren Druck aus bereits bei schwäche-

*) Rép. de Pharm.; durch Pharm. Centralhalle **24**, 281.

**) Vergleichende Bestimmungen des Zuckergehalts der Rüben, Zeitschrift f. Rübenzuckerindustrie; vom Verfasser eingesandt.

rem Druck abgepressten Rückständen erzielten Flüssigkeiten wesentlich aus reinem, beziehungsweise nur wenig gelöste Stoffe enthaltendem Wasser bestehen. Hieraus folgt aber, dass es unrichtig ist, unter Zugrundelegung eines für alle Fälle gültigen Saftgehaltes der Rübe aus der Polarisation des durch Pressen erhaltenen Saftes den Zuckergehalt jener zu bestimmen. Verglichen mit dem durch Alkoholextraction ermittelten Gehalt an Zucker geben die Polarisationen des hydraulischen wie des Spindelpresssaftes bei Annahme von 95 oder 96 % Saftgehalt derart von dem absoluten Zuckergehalt abweichende Zahlen, dass dieselben für die Ausbeuteberechnung nur einen sehr untergeordneten Werth beanspruchen können. Die einzig zuverlässige Zuckerbestimmung ist die nach der Scheibler'schen Alkohol-Extractionsmethode. Der kleine Fehler, welchen die Erhöhung der Polarisation des Zuckers durch den Alkohol bedingt, ist für die Praxis kaum von Bedeutung.*)

Diese Extractions-Methode ist nun von Degener**) nach dem Vorgange Tollens' und besonders Rapp's in die folgende Digestionsmethode, welche weniger Apparate und weniger Mühwaltung beansprucht, umgewandelt worden. 52,1 *g* des gut gemischten Rübenbreies werden in einem 200 Cubikcentimeter-Kolben, dessen Marke möglichst tief unten liegen muss, mit Weingeist von 90 % übergossen (bis der Kolben etwa zu $^4/_5$ gefüllt ist). Der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen, welcher ein weites, als Rückflusskühler dienendes Glasrohr trägt, und im Wasserbade 15—20 Minuten lang zum ruhigen Sieden des Alkohols erhitzt. Dann nimmt man den Kolben heraus, spült mit 90 procentigem Alkohol Aufsatzröhre und Stopfen ab und füllt den noch heissen Kolbeninhalt bis über die Marke auf. Durch einige Uebung kommt man bald so weit, hierbei gerade so viel zuzusetzen, dass später zur Einstellung auf die Marke nur noch wenige Tropfen Alkohol zugefügt werden müssen. Dieser letztere Umstand ist für die Genauigkeit der Resultate von Wichtigkeit. Schliesslich lässt man den Kolben im Wasserbade wiederum (1—2 Minuten) so weit erwärmen, bis Blasen aufzusteigen beginnen, nimmt ihn heraus, lässt etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden an der Luft erkalten, bringt mit Wasserkühlung auf Zimmertemperatur, füllt bis zur Marke auf, schüttelt,

*) Bezüglich der an die vorstehende Arbeit angeschlossenen Quotienten-Tabelle für Rüben- und Diffusionssäfte von G. Kottmann kann hier nur auf das Original Bezug genommen werden.

**) Vergleichende Bestimmungen des Zuckergehaltes der Rübe, zweite Abhandlung, Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie; vom Verfasser eingesandt.

filtrirt 50 respective 100 *cc* ab, klärt mit Bleiessig und polarisirt. Als Correctur zur Eliminirung des Fehlers, welchen der durch das ungelöste Mark eingenommene Raum im Maasskolben verursacht (bei Verwendung von 100 *cc* rund 0,6 *cc*) müssen die erhaltenen Polarisationsgrade mit dem Factor 0,994 multiplicirt werden. Da das Volumen der Alkohollösungen durch die Temperatur weit stärker beeinflusst wird, als dasjenige wässriger Lösungen, so ist es zur Erzielung genauer Resultate nöthig, beim Polarisiren sorgfältig die Temperatur der Einstellung der Flüssigkeit auf das gewünschte Maass inne zu halten.

Eine dritte Abhandlung Degener's »Ueber den Einfluss der Wärme auf die Polarisation der Rübensäfte« *) kann hier nur erwähnt werden, da die betreffenden Untersuchungen noch nicht völlig abgeschlossen sind.

Das Vorkommen von α-Oxyglutarsäure in der Melasse hat Edm. O. von Lippmann**) constatirt. Zur Auffindung derselben rührt man den trocknen, gut zerriebenen Zuckerkalk mit 6 Theilen siedenden Wassers an und neutralisirt ihn unter fortwährendem Schütteln durch Einleiten von Kohlensäure. Hierauf wird die Flüssigkeit aufgekocht, abfiltrirt, durch Zusatz von etwas Knochenkohle entfärbt und mit Bleiessig in geringem Ueberschuss versetzt, wobei eine nur geringe Fällung entsteht. Man entfernt dieselbe und verwandelt hierauf die Kalksalze durch etwas überschüssiges Ammoniak und neuerliches Einwirken von Kohlensäure in die entsprechenden Ammoniumsalze. Das Filtrat, mit viel Bleiessig versetzt, gibt beim Zusetzen einer grösseren Menge starken Alkohols eine massige Fällung, die nach einiger Zeit krystallinische Struktur annimmt; das gefällte Bleisalz wird abfiltrirt, ausgewaschen bis es ganz zuckerfrei ist, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die so erhaltene Lösung der freien Säuren dampft man stark ein und versetzt mit viel absolutem Alkohol und Aether. Die hierbei ausfallende zähe, dickflüssige Masse wird bei längerem Stehen fest und lässt sich dann leicht auswaschen; die feste Substanz besteht fast ausschliesslich aus Glutaminsäure, während der ihr anhaftende klebrige Syrup die Arabinsäure enthält. Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge, welche stark sauer reagirt, hinterlässt beim Abdampfen einen gelben Syrup,

*) Gleichfalls im Separatabdruck aus der Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie eingesandt.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15, 1156.

der nicht krystallisirt und sich beim Erwärmen unter Bräunung zersetzt. Aether entzog demselben beträchtliche Mengen einer Säure, deren weingelbe Lösung durch Schütteln mit fein gepulverter Knochenkohle (unter bedeutendem Materialverluste) ziemlich entfärbt werden konnte, wenn vorher jede Erwärmung des Säuregemisches vermieden worden war. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine hellgelbe Masse zurück. Durch Neutralisiren der kalten, wässrigen Lösung mit kohlensaurem Zinkoxyd wurde ein Zinksalz erhalten, welches in kleinen, rasch erhärtenden, halbkugeligen Aggregaten ausfiel. Dasselbe wurde sogleich nach dem Ausfallen abfiltrirt, mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, der concentrirten wässrigen Lösung die freie Säure durch Aether entzogen und dieselbe durch nochmalige Ueberführung in das Zinksalz wiederholt gereinigt. Die schliesslich erhaltene Säure schoss aus Aether in kleinen, weissen Krystallen an. Die äusseren Eigenschaften, der Schmelzpunkt (72° C.), die Elementaranalyse der Säure und ihres Zinksalzes, sowie die Umwandlung in Glutarsäure durch Behandlung mit Jodwasserstoff bei 120° C. lassen keinen Zweifel daran, dass hier wirklich α-Oxyglutarsäure vorliegt.

Ueber die Bestandtheile der Bohnen von Soja hispida haben E. Meissl und F. Böcker*) ausführliche Mittheilungen gemacht, auf welche aufmerksam zu machen ich nicht verfehle.

Die Prüfung des basischen Wismuthnitrates auf Arsen geschieht nach Angabe der Pharmacopoea Germanica ed. alt., indem man das Salz mit überschüssiger Natronlauge erwärmt, filtrirt und das Filtrat im Reagircylinder mit etwas blankem Eisendraht und Zinkfeile erwärmt. Das entwickelte Gas soll ein mit 50procentiger Silbernitratlösung befeuchtetes Papier nicht färben. Diese Vorschrift ist von sehr vielen Seiten angegriffen worden; ich muss mich jedoch hier damit begnügen, über die hauptsächlichsten Einwände zu berichten. Th. Salzer**) macht (wie vorher bereits H. Hager***) darauf aufmerksam, dass käufliches Filtrirpapier nicht selten sich mit Silberlösung allein schon färbt, und empfiehlt daher nur durch Auswaschen mit Salzsäure gereinigtes Filtrirpapier anzuwenden. Bei Einwirkung von Arsenwasserstoff auf dieses mit concentrirter Silberlösung getränkte Papier entsteht nun ein

*) Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **87**, 372; von den Verfassern eingesandt.

) Pharm. Ztg. **28, 204.

***) Commentar zur Ph. G. II., Bd. 1, S. 113.

gelber Fleck.*) Wird die Reactionsflüssigkeit jedoch erwärmt, so bildet sich neben Wasserstoff auch Ammoniak, welches das Silbernitratpapier bräunt. O. Schlickum**) zeigt nun, dass bei Behandlung des Wismuthnitrates mit Natronlauge das Arsen selbst beim Kochen der Mischung nicht in Lösung geht, sondern ungelöst beim Wismuth bleibt. Er empfiehlt daher das durch Kochen mit Natronlauge erhaltene Wismuthoxyd wie vorgeschrieben abzufiltriren, etwas auszuwaschen, den Rückstand auf dem Filter in Salzsäure zu lösen und diese Lösung in bekannter Weise mit Zink und Silbernitratpapier zu prüfen.***) E. Reichardt†) zeigt in ausführlicher Arbeit, dass das Silberpapier gegen Ammoniakeinwirkung weniger empfindlich ist, wenn die 50procentige Silberlösung mit dem gleichen Volumen officineller Salpetersäure vermischt zur Verwendung kommt. Er empfiehlt überhaupt die Verwendung dieser sauren Silberlösung. Nach Reichardt's Versuchen lässt sich wohl arsenige Säure, nicht aber Arsensäure durch Kochen mit Natronlauge vom Wismuth trennen. Da in den Versuchen Schlickum's die von diesem zugefügte arsenige Säure in Arsensäure übergeführt sein musste, so stehen Reichardt's Angaben in voller Uebereinstimmung mit den Schlickum'schen Versuchen, die durch erstere nur begründet und erweitert werden.

H. Hager††) schlägt an Stelle der auch von ihm abfällig beurtheilten officiellen Prüfungsmethode den optischen Nachweis des Arsens im Wismuthnitrat†††) vor. 1 *g* des Wismuthsalzes wird mit 3—4 *g* Aetz-

*) Bei Anwendung verdünnter Silberlösung ein brauner Fleck. Salzer vermuthet, dass die gelbe (beim Befeuchten mit Wasser sofort fast schwarz werdende) Färbung des Fleckens durch arsenigsaures Silberoxyd, das Schwarzwerden bei Wasserzusatz durch gleichzeitige Anwesenheit einer anderen Verbindung bedingt sei. R. Otto (Arch. d. Pharm. **221**, 585) ist der Ansicht, dass die gelbe Färbung durch ein Oxydulsalz des Silbers bedingt sei. Th. Poleck und K. Thümmel (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16**, 2435) sind der Ansicht, dass die gelbe Verbindung ein Doppelsalz von der Formel $Ag_3As \cdot 3\,AgN\Theta_3$ sei.

) Pharm. Ztg. **28, 418.

***) Nach Schlickum kann man das basische Wismuthnitrat auch auf Arsen prüfen, indem man dasselbe zur vollen Rothgluth erhitzt. Der so erhaltene salpetersäurefreie Glührückstand, welcher alles Arsen als arsensaures Wismuthoxyd enthält, wird in Salzsäure gelöst und mit Zink und Silbernitratpapier geprüft.

†) Arch. d. Pharm **221**, 585.

††) Pharm. Centralhalle **24**, 129.

†††) Werden nach Hager 0,5 *g* Wismuthsubnitrat mit 4 *g* Salpetersäure übergossen, so erhält man bei Abwesenheit des Arsens innerhalb einer halben Stunde

ammon auf 30—40° C. erwärmt, warm filtrirt, 1—2 Tropfen des Filtrates auf einem mikroskopischen Objectträger (Glasplatte) verdunstet und der Rückstand noch einige Augenblicke vorsichtig über der Flamme erhitzt. Bei Gegenwart von Arsen entsteht hierbei ein brauner Fleck; gleichzeitig würde sich die etwaige Anwesenheit von Alkalien bemerklich machen. Schneider*) hält die Methode zum Arsennachweise nicht für brauchbar, da er mit Hülfe derselben selbst in stark arsenhaltigem Wismuthnitrat das Arsen nicht auffinden konnte.

Zur Prüfung des Copaivabalsams versetzt H. Hager**) das Untersuchungsobject mit dem anderthalbfachen Volumen 90 procentigen Weingeists; hierbei muss eine klare Lösung entstehen. Ist dieselbe trübe, so können als Verfälschungen vorliegen: Harzöl, Kolophonium, Gurjunbalsam, fettes Oel. Fällt die Mischung klar aus, so verdünnt man sie mit ihrem gleichen oder anderthalbfachen Volumen 90 procentigen Weingeistes. Echter Balsam muss sehr trübe dadurch werden; wird er nicht oder nur so weit trübe, dass die Durchsichtigkeit in der 1 *cm* dicken Schicht nicht aufgehoben ist, so liegen Vermischungen mit Ricinusöl, Terpentin oder Terpentinöl vor. Nur Sassafrasöl stört das Verhalten des Copaivabalsams gegen 90 procentigen Weingeist in keiner Weise. Ein ähnliches Verhalten gegen 90 procentigen Weingeist zeigt Perubalsam.

Wie Hager später mittheilt***) ist die Probe jedoch nicht auf alle Sorten Copaivabalsam anwendbar. Sicherer prüft man indem man 2 Vol. Copaivabalsam mit 2 Vol. Aether und 3 Vol. Aetzammon durch 100 Schüttelschläge mischt. Echter Balsam liefert eine trübe bis milchige Flüssigkeit ohne oder mit wenig Schaum, welcher in der Ruhe innerhalb 5 Minuten vollständig verschwindet. Mit Kolophonium, Terpentin oder ähnlichen Harzen verfälschter Balsam lässt einen längere Zeit (1/2 Stunde) bleibenden Schaum entstehen.

Die Prüfung des Perubalsams nach Döscher,†) welche auch die

---

unter zeitweiligem Umrühren eine klare Lösung. Arsensaures Wismuthoxyd ist zwar in Salpetersäure, nicht aber in einer mit Wismuthnitrat gesättigten Salpetersäure löslich; die Gegenwart desselben im käuflichen Salz wird sich daher dadurch verrathen, dass bei dem obigen Lösungsversuch eine mehr oder minder trübe Flüssigkeit statt einer klaren Lösung entsteht.

*) Pharm. Ztg. **28**, 388.

) Pharm. Centralhalle **24, 108.

***) Pharm. Centralhalle **24**, 141.

†) Diese Zeitschrift **21**, 465.

zweite Ausgabe der deutschen Pharmacopöe aufgenommen hat, wird, wie auch ich aus eigner Erfahrung versichern kann, bei den zur Zeit im Handel befindlichen Balsamen stets ein positives Resultat, d. h. ein unvorschriftsmässiges Verhalten ergeben. Den von vielen Seiten gemachten Einwurf, dass auch echter Balsam diese Prüfung nicht aushalte, hält Th. Wimmel*) nicht für gerechtfertigt, da Balsam im Handel existire, welcher die Probe aushalte, und ältere, sicher unverfälschte Balsammuster aus Sammlungen die Probe sämmtlich aushalten. Die Probe ist sehr empfindlich, da sie noch 5 % Storax oder 2 % Copaivabalsam anzeigt. C. Grote**) schlägt nun bis zur endgültigen Entscheidung der Frage, ob wirklich auch notorisch echter Balsam die Probe nicht aushalte, wie er nach seinen Versuchen annimmt, eine minder empfindliche Prüfung vor, nämlich die Flückiger'sche Kalkprobe.***) Um mit Hülfe derselben Kolophonium, Storax, Benzoë, Tolubalsam nachzuweisen, muss man den zu prüfenden Balsam jedoch mit 1—2 Tropfen Weingeist per Gramm versetzen, da erst dann die charakteristische Erhärtung beim Mischen von 10 Tropfen Balsam mit 4 Decigramm gelöschtem Kalk prompt eintritt, falls der Balsam mit den Verfälschungsmitteln zusammengeschmolzen war. Auf die umfangreiche, vielfach das bisher veröffentlichte Material heranziehende Abhandlung von O. Schlickum†) über die Prüfung des Perubalsams kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

Ueber Opium und dessen Präparate hat E. Geissler††) eine sehr umfangreiche, mit zahlreichen analytischen Belegen ausgestattete Arbeit veröffentlicht. Ich verfehle nicht wenigstens die praktisch wichtigsten Resultate derselben hier mitzutheilen. Nach der von der Pharmacopöe aufgenommenen Flückiger'schen Methode der Morphinbestimmung†††) bleibt, wie bei anderen Methoden, etwas Morphin gelöst und kommt mithin nicht zur Wägung.§) Dagegen hat Geissler bei Prüfung von 9 verschiedenen Opiumproben nie ein in Kalkwasser völlig lösliches,

*) Pharm. Ztg. **24**, 327.
) Pharm. Centralhalle **24, 179.
***) Diese Zeitschrift **21**, 463.
†) Arch. d. Pharm. **220**, 498.
††) Pharm. Centralhalle **24**, 183 u. f.
†††) Diese Zeitschrift **19**, 118.
§) Diese Thatsache ist, wie Verfasser ausdrücklich hervorhebt, bereits von mehreren anderen Seiten ebenfalls constatirt worden (vergl. diese Zeitschrift **21**, 604).

reines Morphin erhalten; dasselbe enthielt in allen Fällen einen wesentlichen Gehalt an Narcotin, und gibt demgemäss an völlig weingeistfreies Chloroform (welches nur Spuren Morphin löst) 15—19 % seines Gewichtes ab. Das mit Chloroform gereinigte Morphin ist bisweilen in Alkohol nicht völlig löslich und kann daher durch Lösen in demselben und Verdunsten der filtrirten Lösung noch weiter gereinigt werden. Auch die Löslichkeit des Morphins in 5- bis 6 procentigem Ammoniak lässt sich in ähnlicher Weise zur Reinigung des Morphins verwerthen.

Mittheilungen zur Prüfung von Aqua Amygdalarum nach der Pharmacopoea Germanica ed. alt. von E. Mylius*) und von H. Beckurts**) können hier nur erwähnt werden.

Die Bestimmung des Leimgehaltes von Peptonen führt Freire***) aus, indem er die Peptonlösung bis zur annähernden Durchsichtigkeit verdünnt und tropfenweise Calciumbichromatlösung zufügt, so lange noch Leim gefällt wird. Ist letzterer ausgefällt, so bringt man das Ganze auf ein Saugfilter, trocknet und wägt den coagulirten Leim. Die Calciumbichromatlösung soll durch unvollständige Sättigung von Chromsäure mit Calciumcarbonat hergestellt werden.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Ueber die Bestimmung des Jods im Harn. F. Pecirka†) berichtet über die Erfahrungen, die er bei einer Reihe von Jodbestimmungen nach Kersting, nach Hilger††) und nach einem eigenen Verfahren zu sammeln Gelegenheit hatte. Die bekannte Kersting'sche Methode lieferte ihm regelmässig zu niedrige Werthe, von 10 *mg* zu 100 *cc* Harn zugesetzten Jods konnte er bei der Titrirung mit Palladiumchlorür nur 8,4 — 9,8 *mg*, von 50 *mg* in 100 *cc* nur 46,0 — 48,8 *mg* wiederfinden. Noch ungünstigere Ergebnisse lieferte die von Hilger empfohlene directe Titrirung des Harns; sie gab stets zu hohe Zahlen,

*) Pharm. Centralhalle **23**, 515.

) Pharm. Centralhalle **24, 324.

***) Ann. di Chim. appl. alla Farm. ed Med.; durch Archiv. d. Pharm. **221**, 65.

†) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **7**, 491.

††) Diese Zeitschrift **12**, 342.

statt 10 *mg* Jod in 100 *cc* 24,7—48,8 *mg*. Dieser Misserfolg hat nach Pecirka seinen hauptsächlichen Grund darin, dass die Eigenfärbung des Harns die Erkennung der sonst als Endreaction benutzten Farbenänderung verhindert. Nimmt man aber mit Hilger das Ausbleiben der Trübung auf Zusatz der Palladiumlösung als Endreaction an, so beendet man die Titrirung, bevor noch alles Jod gefällt worden ist, und erhält zu hohe Zahlen.

Die genauesten Resultate erhielt Pecirka, wenn er zuerst die organischen Substanzen des Harns durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron zerstörte und die Titrirung in der Lösung des Rückstandes vornahm. Auf diesem Wege wurden einerseits die zeitraubende und stete Ueberwachung fordernde Destillation des Harns, wie sie Kersting vorschreibt, andererseits die angeführten Schwierigkeiten des Hilger'schen Verfahrens umgangen. Pecirka beschreibt sein Verfahren wie folgt: Es werden 50 *cc* Harn mit 0,5 *g* Salpeter und 5 *cc* einer Normalsodalösung in einer Platinschale eingedampft. Man hält dabei die Flüssigkeit bis zu Ende nahe bei Siedetemperatur, wodurch man erreicht, dass sich der eingedickte Rückstand aufbläht, über die Wand der Schale vertheilt und so leicht völlig austrocknet. Bei niedrigerer Abdampfungstemperatur sammelt sich der Rückstand vorwiegend auf dem Boden der Schale in dicker Schicht an und decrepitirt dann beim Trocknen. Der trockene Rückstand wird sofort weiss gebrannt, mit 5 *cc* einer 10 procentigen Natronlauge versetzt und in der nöthigen Menge Wasser gelöst. In die Lösung legt man ein Zinkstäbchen von einigen Centimetern Länge, hält die Flüssigkeit warm, giesst sie nach einer Stunde in ein Hunderterkölbchen ab und spült Schale und Zinkstab nach. Man versetzt darauf die Flüssigkeit mit etwas Stärkelösung und säuert sie mit mässig verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) an. Wird die Flüssigkeit dabei nur schwach blau, so kann man sie sofort zum Titriren verwenden; ist sie dagegen stark blau oder grün oder braun, so muss die vorhandene salpetrige Säure entfernt und das Jod wieder in Jodwasserstoff übergeführt werden. Zu diesem Zweck setzt man der Flüssigkeit tropfenweise eine Lösung von schwefligsaurem oder saurem schwefligsaurem Natron zu und leitet in die Flüssigkeit einen ziemlich lebhaften Strom von Kohlensäure. Das Einleiten von Kohlensäure ist deshalb nöthig, weil die salpetrige Säure durch die schweflige Säure zu Stickoxyd reducirt wird, dieses in der Flüssigkeit gelöst bleibt und sich, sobald es mit Luft in Berührung kommt, wieder zu salpetriger

Säure oxydirt. Einen etwaigen Ueberschuss von schwefliger Säure entfernt man wieder durch vorsichtigen Zusatz von salpetrigsaurem Natron. Der richtige Punkt ist erreicht, wenn die Flüssigkeit von Jodstärke eben schwach blau gefärbt erscheint. Dann wird zur eigentlichen Titrirung geschritten, die in gewöhnlicher Weise vorgenommen wird, nur dass es Pecirka unbedenklich findet, das Erhitzen der Palladiumlösung mit der zu titrirenden Flüssigkeit in offenen Kölbchen vorzunehmen, da man dabei keine Verluste zu befürchten hat. Die Palladiumlösung empfiehlt der Verfasser verdünnter zu nehmen als gewöhnlich angegeben wird; die von ihm benutzte zeigte mit je 3 *cc* 1 *mg* Jod an.

Die Resultate waren befriedigend; von 10 *mg* zu 100 *cc* Harn gesetzten Jods wurden 9,84—10,0 *mg*, von 50 *mg* in 100 *cc* 48,5—49,2 *mg* Jod wiedergefunden.

Ueber den Nachweis von Quecksilber im Harn. Im Hinblick auf die einschlägigen Bemerkungen von Paschkis*) gibt V. Lehmann**) zu, dass das Ludwig'sche Verfahren in der von Paschkis verbesserten Form den übrigen Methoden des Quecksilbernachweises mit Ausnahme jener von Mayer***) an Empfindlichkeit gleichkommt. Er vermochte in allen Fällen 0,2 *mg* Quecksilberchlorid in 400 *cc* nachzuweisen. Während jedoch dieser Nachweis mit Hülfe von Messingwolle und Flittergold ohne Weiteres gelang, konnte bei Anwendung von Zinkstaub trotz Beobachtung der Paschkis'schen Cautelen erst nach mehreren vergeblichen Versuchen ein gleiches Ergebniss erzielt werden. Lehmann findet die Schwierigkeit des Verfahrens darin, dass es nicht immer gelingt beim Erhitzen des Zinkamalgams den richtigen Grad zu treffen; man gehe leicht darüber hinaus und lasse sich durch ein negatives Resultat verleiten noch weiter zu erhitzen. Aber auch bei grösserer Uebung soll die Anwendung von Zinkstaub stets etwas mehr Zeit erfordern als die übrigen angeführten Methoden. Das Verfahren von Mayer übertrifft, wie sich Lehmann neuerlich überzeugte, alle anderen Methoden an Empfindlichkeit, es gestattete noch den Nachweis von 0,1 *mg* Quecksilberchlorid in 500 *cc* Harn mit voller Deutlichkeit.

Ueber das Vorkommen von Acetessigsäure im Harn. Die von Tollens†) vor einiger Zeit ausgesprochene Vermuthung, dass die in

*) Diese Zeitschrift **22**, 295.

) Zeitschrift f. physiol. Chemie **7, 362.

***) Diese Zeitschrift **17**, 405.

†) Diese Zeitschrift **21**, 475.

manchen Harnen vorkommende, mit Eisenchlorid sich röthende Substanz Acetessigsäure sei, hat durch R. v. Jaksch*) Bestätigung gefunden. Derselbe schüttelte frischen Harn, welcher die angeführte Reaction darbot, nach dem Ansäuern mit einem Zwanzigstel des Volums verdünnter Schwefelsäure (1 : 8), mit Aether aus und band die in Aether übergegangene Säure an eine Base, wodurch der sonst rasch eintretenden Zersetzung vorgebeugt wurde. Zu diesem Behufe schüttelte er den abgehobenen Aether mit Wasser, in welchem ein Metalloxyd (Kupferoxyd) oder ein Carbonat (von Baryum, Zink, Ammonium) suspendirt oder gelöst war. Die so erhaltenen wässerigen Lösungen acetessigsaurer Salze wurden im Vacuum möglichst rasch eingedunstet. Es blieb ein schmieriger Rückstand, der mit absolutem Alkohol aufgenommen und nach dem Filtriren wieder zur Trockne gebracht wurde. Das Verhalten der so gewonnenen Salze stimmte vollständig mit jenem überein, welches die von Ceresole**) aus Acetessigester dargestellten Salze der Acetessigsäure darbieten. Sie waren nicht krystallisirbar und schon in der Kälte der Zersetzung unterworfen; ihre wässerigen Lösungen wurden von Silbernitrat nicht gefällt; mit Eisenchlorid gaben sie die charakteristische violette, bei Ueberschuss des Reagens bordeauxrothe Färbung, welche in der Kälte bei 24stündigem Stehen, schneller auf Zusatz von Mineralsäuren, beim Sieden in wenigen Minuten verblasste. (Unterschied von Phenol, Salicylsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Rhodanwasserstoff.) Beim Kochen der wässrigen Lösung für sich oder mit Säure lieferten sie die charakteristischen Zersetzungsproducte der Acetessigsäure: Aceton und Kohlensäure.

Neues Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs. L. Hugounenq***) filtrirt den Harn, in dem die Bestimmung vorgenommen werden soll, über Thierkohle, verdünnt mit Wasser und erhitzt in zugeschmolzenen Röhren auf 140°. Das aus dem Harnstoff entstandene kohlensaure Ammon wird alkalimetrisch unter Benutzung des als Orange No. 3 im Handel befindlichen Farbstoffs als Indicator bestimmt. In vier vergleichenden Versuchen, die Hugounenq mittheilt, gab dieses Verfahren Zahlen, die, etwas höher als die mit Bromlauge erhaltenen, doch noch beträchtlich hinter den nach Liebig ermittelten zurückblieben. Die

*) Zeitschrift f. physiol. Chemie **7**, 487.
) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15, 1326 u. 1871.
***) Comptes rendus **97**, 48.

Methode ist nach Hugounenq auch bei Eiweissharnen — nach Ausfällung des Eiweisses — nicht aber bei zuckerhaltigem oder magnesiareichem Harn anwendbar.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Harnsäure hat E. A. Cook*) angegeben. 300—400 *cc* Harn versetzt man mit einigen Tropfen starker Natronlauge und lässt den Phosphatniederschlag sich absetzen. Zu 100 *cc* des Filtrats fügt man 4 *cc* einer Lösung von schwefelsaurem Zink (1 : 3) hinzu, versetzt mit Alkali, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt, und filtrirt den erhaltenen Niederschlag, welcher die Harnsäure enthält, ab. Zum Auswaschen des Niederschlags dient eine gesättigte Lösung von harnsaurem Zink, welche durch Auflösen von etwas schwefelsaurem Zink in Wasser, Zusatz von harnsaurem Natron bis zur Bildung eines Niederschlags und Filtriren erhalten wird. Der ausgewaschene Niederschlag wird sodann sammt Filter in einem Azotometer mit 50 *cc* Bromlauge zusammengebracht. Die allmählich eintretende Gasentwickelung ist in einer halben Stunde beendigt. Nach einem Versuche Cook's liefern 0,0648 *g* Harnsäure, als Natronsalz mit Zinksulfat in angegebener Weise gefällt, 8 *cc* Stickstoffgas bei 760 *mm* Druck und $15\,^1/_2{}^0$ C. Die Anwesenheit von Ammonsalzen erweist sich bei genügendem Auswaschen nicht als störend. — Die Bedenken, welche die eben mitgetheilte Vorschrift Cook's erwecken muss, haben durch C. Arnold**) Ausdruck gefunden, welcher besonders darauf aufmerksam macht, dass es vorläufig unmöglich ist aus dem erhaltenen Stickstoffvolum die Menge der Harnsäure zu berechnen, da die Zersetzung derselben durch Bromlauge je nach dem Gehalte der Lauge an Natron und an Brom wechselnde Gasmengen ergibt.

Zum Nachweis und zur annähernden Bestimmung des Zuckers im Harn bedient sich G. Johnson***) des Verhaltens der Pikrinsäure beim Kochen mit alkalischer Zuckerlösung. Dabei erfolgende Bildung der dunkelroth gefärbten Pikraminsäure weist auf Gegenwart von Zucker hin; gleichzeitig kann die Intensität der Färbung als Maassstab für die Menge des vorhandenen Zuckers dienen. Als Vergleichsobject für eine solche colorimetrische Bestimmung benutzt Johnson bei der geringen Haltbarkeit von Pikraminsäurelösungen essigsaures Eisenoxyd. Doppel-

---

*) Brit. med. Journ. vom 5. April 1882.

**) Repertor. f. analyt. Chemie 3, 19.

***) Brit. med. Journal 1883, p. 504.

bestimmungen, nach dieser und nach Pavy's*) Methode ausgeführt, ergaben für letztere etwas höhere Zahlen, was Johnson darauf zurückführt, dass der Harn ausser Zucker noch andere reducirende Substanzen enthält, die wohl auf alkalische Kupferlösung aber nicht auf Pikrinsäure reagiren. Da diese Substanzen beim Kochen mit Alkali nicht wie der Traubenzucker zerstört werden, so führt Johnson die Zuckertitrirung mit Kupferlösung in der Weise aus, dass er neben dem Reductionsvermögen des nativen, auch noch jenes des mit Alkali gekochten Harnes bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt den auf Zucker entfallenden Antheil der Reduction und wird der Berechnung zu Grunde gelegt.

Ueber Hemialbumose im Harn. Mit dem Namen Hemialbumose hat W. Kühne**) einen Proteïnkörper bezeichnet, welcher durch Einwirkung von Verdauungsfermenten oder siedenden Säuren aus verschiedenen Eiweissstoffen erhalten wird und sowohl der Bildung als den Eigenschaften nach eine Mittelstellung zwischen den eigentlichen Eiweisskörpern und den Peptonen einnimmt. Zuerst vor Jahren von Bence Jones im Harn eines an Osteomalacie leidenden Mannes aufgefunden (daher auch Bence Jones'scher Eiweisskörper genannt) wurde er erst in jüngster Zeit Gegenstand genauerer Untersuchung durch W. Kühne, W. Kühne und R. H. Chittenden,***) E. Salkowski.†) Entsprechend der Vervollständigung unserer Kenntniss seiner Eigenschaften hat sich auch die Zahl der Beobachtungen über sein Vorkommen im Harn vermehrt. Unter diesen Beobachtungen nimmt eine jüngst von Kühne††) mitgetheilte das meiste Interesse in Anspruch, da sie Veranlassung gab, Natur und Eigenschaften der Hemialbumose genauer, als bisher möglich war, festzustellen. Dieselbe betraf den hellgelben, trüben, stark sauren, von einem Osteomalacischen herrührenden Harn, welcher ein ziemlich reichliches Sediment, bestehend aus Harnsäure und harnsaurem Natron, einzelnen Schleimkörperchen und amorphen Körnchen, aufwies, beim Schütteln wie Seifenwasser schäumte und leicht aber nicht vollkommen klar filtrirte. Bei Anstellung der Eiweissproben zeigte er nachstehendes bemerkenswerthe Verhalten: beim Erhitzen trat

*) Diese Zeitschrift **19**, 98.
) Verhandl. d. naturhist.-medicin. Vereins zu Heidelberg [N. F.] **1, 236.
***) Zeitschrift f. Biologie **19**, 159.
†) Archiv f. pathol. Anatomie von Virchow **81**, 552.
††) Zeitschrift f. Biologie **19**, 209.

erst intensive Trübung auf, dann bildeten sich grosse, undurchsichtige, weisse Flocken; dieselben lösten sich jedoch bei weiterem Erhitzen noch vor dem Sieden auf, so dass die kochendheisse Probe ganz klar, also durchsichtiger als ursprünglich erschien. Bei raschem Abkühlen wurde die Probe erst am Boden der Eprouvette, später überall weiss und undurchsichtig wie Milch, endlich entstanden klebrige Flocken und ein kleisterartiger, am Glase haftender Belag schied sich ab. Von neuem erhitzt wurde der Harn wieder klar, worauf Abkühlen dieselben Ausscheidungen bewirkte, eine Erscheinung, die sich beliebig oft hervorrufen liess.

Zusatz von Salpetersäure bewirkte erst starke weisse Fällung, die sich in mässigem Ueberschuss unter Zunahme der Gelbfärbung des Harns vollkommen löste. Allmähliches Erhitzen bis zum Sieden vertiefte die Farbe noch mehr, erzeugte aber so wenig als darauf folgendes Abkühlen eine Trübung. Wurde nur so viel Salpetersäure zugesetzt, dass die Fällung sich nicht wieder löste, so wurde die Probe lange vor dem Sieden wieder ganz klar; jedoch durch Abkühlen abermals trübe wie zuvor. Dieselbe Erscheinung wiederholte sich bei erneutem Erhitzen und Abkühlen.

Neutralisiren des Harns mit Alkali, schwaches und stärkeres Ansäuern mit Essigsäure, Einleiten von Kohlensäure in den zehnfach verdünnten Harn erzeugten keine Ausscheidungen. Dagegen wirkte concentrirte Salzsäure wie Salpetersäure, nur dass der Harn mit einem Ueberschuss gekocht violette Farbe annahm. Millon's Reagens erzeugte erst weisse Fällung, welche sich beim Kochen in tiefrothe Flocken verwandelte. Kochen mit Kali und Bleilösung gab braunschwarze Färbung von Schwefelblei, Zusatz von Kali und Kupfersulfat rief intensiv rothe, bei grösserem Kupferzusatz violette Färbung hervor, die durch Kochen ohne Oxydulabscheidung in schmutziges Braunroth überging. Tannin und Pikrinsäure im Ueberschuss gaben starke Fällung, ebenso Essigsäure und Ferrocyankalium *) oder Essigsäure und concentrirte Kochsalzlösung. Kochsalz im Ueberschuss erzeugte keine Trübung, die Mischung coagulirte aber in der Wärme stark und klärte sich beim Kochen nicht. Ueberschuss von Essigsäure verhinderte das Coaguliren in der Wärme; wurde die saure Lösung nach dem Wiederabkühlen neutralisirt, so

---

*) Bei Gegenwart von viel Kochsalz bleibt, wie Salkowski fand, die Fällung aus.

schieden sich schon in der Kälte weisse Flocken aus, welche beim Kochen verschwanden, nach dem Abkühlen aber wiederkehrten. Ebenso wurde der Harn nach dem Zusatz einiger Tropfen Natronlauge und Beseitigung der ausgeschiedenen Phosphate in der Kälte durch Neutralisation fällbar, während dies durch Ueberschuss von kohlensaurem Alkali oder durch Ammoniak nicht zu bewirken war. Der Neutralisationsniederschlag löste sich jedesmal leicht beim Erwärmen und kehrte beim Abkühlen zurück. Auch die mit Essigsäure und Ferrocyankalium, sowie verschiedenen Metallsalzen hervorgerufenen Niederschläge zeigten dieses Verhalten.

Durch Versetzen des Harns mit Alkohol konnte die Hemialbumose gänzlich aus dem Harn abgeschieden werden. Der weisse, flockige Niederschlag war in Wasser löslich, coagulirte bei 52—60°, löste sich wieder in siedendem Wasser und bot auch sonst die beim Harn beschriebenen Reactionen dar. Nach entsprechender Reinigung zeigte er die Zusammensetzung: C 51,98 %, H 6,83 %, N 16,42 %.

Statt der Alkoholfällung könnte man sich vorkommenden Falls auch der von E. Salkowski angegebenen Methode zur Isolirung der Hemialbumose bedienen. Dieser Autor sättigt die mit Essigsäure stark angesäuerte hemialbumosehaltige Flüssigkeit mit Kochsalz — man bedarf hierzu etwa 37,5 *g* pulverförmiges Salz auf 100 *cc* — filtrirt den sich schnell abscheidenden, krümligen, etwas klebrigen Niederschlag ab und reinigt die gefällte und mit Kochsalzlösung ausgewaschene Hemialbumose durch Dialyse.

Eigenthümliche noch nicht ganz klar gestellte Verhältnisse bietet, wie Kühne hervorhebt, die Hemialbumose in Betreff ihrer Löslichkeit in Wasser. Sie tritt danach in zwei Modificationen auf. Die im Harn gelöst vorkommende Hemialbumose coagulirt beim Erhitzen auf circa 50° und löst sich dann bei weiterem Erhitzen wieder völlig auf, erleidet aber dabei eine dauernde Veränderung, denn die ursprünglich im Harne bei gewöhnlicher Temperatur gelöste Substanz scheidet sich jetzt beim Erkalten zum grössten Theile aus und erweist sich in reinem, weder Säuren, noch Alkalien, noch Salze enthaltendem Wasser als schwer löslich. Da dieses Verhalten an die Coagulation der löslichen Eiweisskörper erinnert, so bezeichnet Kühne die im Harn auftretende in der Kälte lösliche Substanz als genuine, die durch Erhitzen veränderte, wie sie auch aus Verdauungslösungen erhalten wird, als coagulirte Hemialbumose. Doch kann auch der ursprüngliche Harn die

coagulirte Modification, dann natürlich als Sediment, enthalten. So erwiesen sich in Kühne's Fall die oben erwähnten amorphen Ausscheidungen nach ihrem ganzen Verhalten als coagulirte Hemialbumose.

In Betreff der Untersuchung auf Hemialbumose hebt Kühne noch Folgendes hervor: Hat man eine Lösung der genuinen Substanz, die irgend einen, wenn auch sehr kleinen Ueberschuss von Alkali oder Säure enthält, so coagulirt sie nicht beim Erhitzen, ist aber fällbar durch Alkohol, obwohl auch dann flockige Ausscheidung nur erfolgt, wenn eine Spur Kochsalz vorhanden ist oder zugesetzt wird. Salzzusatz ist auch nöthig um die Lösung überhaupt durch die Wärme gerinnbar zu machen; mit steigendem Salzgehalt verliert dieselbe jedoch theilweise die Fähigkeit nahe vor oder bei 100 ° wieder klar zu werden. Wer also ein festes, schon mit Wasser extrahirtes Object auf Hemialbumose untersuchen will, wird es mit verdünnter Essigsäure oder mit Natronwasser zu extrahiren haben (da die coagulirte Hemialbumose noch in äusserst verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich ist), die erhaltene Lösung neutralisiren, gleichviel ob dabei Fällung erfolgt oder nicht, mit Alkohol versetzen, den Niederschlag mit Alkohol waschen und in Wasser lösen. Die erhaltene Flüssigkeit, allenfalls nach und nach mit Kochsalzlösung versetzt, muss später zwischen 40 und 60 ° gerinnen, im Sieden klar werden und beim Abkühlen das Coagulum wieder auftreten lassen.

Ueber Nachweis und Bestimmung von Eiweiss im Harn. A. B. Haslam *) vermehrt die nicht geringe Zahl entbehrlicher Eiweissproben um folgende. Der eiweissverdächtige Harn wird mit einigen Tropfen Kochsalzlösung versetzt und vorsichtig mit Eisenchloridlösung überschichtet. Das Auftreten eines weisslichen Kegels an der Berührungsfläche zeigt Anwesenheit von Eiweiss an. Verwechslung mit einem Niederschlag von phosphorsaurem Eisen lässt sich durch vorgängiges Ansäuern mit Essigsäure vermeiden. Die Empfindlichkeit der Reaction soll jene der Salpetersäureprobe übertreffen.

Pikrinsäure, die bereits mehrfach als empfindliches Reagens auf Eiweiss empfohlen worden ist,**) hat neuerdings an G. Johnson***) einen Fürsprecher gefunden. Johnson schichtet den zu untersuchenden Harn

*) Chem. News **47**, 239. — Journ. of the chem. society No. 250, S. 885.

) Diese Zeitschrift **14, 417 und **19**, 382.

***) Brit. med. Journ. 1883, 504 und 614.

mit kalt gesättigter Pikrinsäurelösung; ist Eiweiss vorhanden, so bildet sich an der Berührungsfläche Trübung, bei längerem Stehen Niederschlag. Auch Pepton wird durch Pikrinsäure gefällt, doch ist der Niederschlag im Gegensatz zu der entsprechenden Eiweissfällung sehr leicht sowohl durch Erhitzen, als durch Zusatz eines Tropfens Salpetersäure in Lösung zu bringen. (Der Gehalt des Harns an Pepton dürfte nach meinen Erfahrungen nur sehr selten bedeutend genug sein um Nachweis mittelst Pikrinsäure zu gestatten, da dieselbe auf Pepton bei weitem nicht so empfindlich reagirt als auf Eiweiss. F. H.)

Zur quantitativen Bestimmung des Eiweisses empfiehlt N. Stephen*) das seiner Zeit von Tanret**) angegebene Verfahren mit Jodquecksilberkalium, ohne jedoch neue Momente beizubringen.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Zum gerichtlich-chemischen Nachweis von Blausäure. Vor längerer Zeit hat R. Otto***) bereits nachgewiesen, dass neutrale Lösungen von Ferrocyankalium bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man durch dieselben einen Luftstrom leitet, geringe Mengen Blausäure abgeben; nach dem Ansäuern mit Weinsäure erhielt er bei 40—50° C. aus dem Blutlaugensalz schon reichlich Blausäure.

Zum Nachweise von Blausäure oder Cyankalium neben nicht giftigen Doppelcyaniden empfiehlt nun H. Beckurts†) nach gemeinschaftlich mit P. Schönfeldt ausgeführten Arbeiten die Methoden von Jacquemin und von Barfoed in folgenden Modificationen:

a) Man macht die zu untersuchenden Massen mit Aetznatron oder mit kohlensaurem Natron alkalisch und destillirt über freiem Feuer oder im Oelbade aus einer Retorte, deren Schnabel schräg aufrecht gestellt und durch eine Kniebiegung mit dem abwärts gerichteten Kühler verbunden ist, im Kohlensäurestrom. Aus Mischungen von je 0,25 *g* Cyankalium mit 50, 75 und 100 *g* Bohnen und Kartoffeln liess sich so

*) Lancet 1882, No. 15.
) Diese Zeitschrift **17, 525.
***) Ausmittelung der Gifte, 5. Aufl.
†) Arch. der Pharm. **221**, 576.

die gesammte Blausäure innerhalb 15, respective 30 und 40 Minuten abdestilliren. Wenige Centigramme Cyankalium geben ihren Blausäuregehalt noch schneller ab. Der Cyangehalt des Cyanquecksilbers lässt sich nach dieser Methode nicht abscheiden.

b) Die zu untersuchenden, eventuell mit Wasser verdünnten Massen werden mit Weinsäure schwach angesäuert und wiederholt mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt. Aether entzieht der angesäuerten Lösung keine Ferrocyanwasserstoffsäure (oder Ferridcyanwasserstoffsäure), wohl aber Blausäure und Cyanquecksilber.*) Man versetzt die ätherische Lösung mit alkoholischem Kali, destillirt den Aetheralkohol ab und unterwirft den in Wasser aufgenommenen Rückstand nach dem Ansäuern mit Weinsäure der Destillation. Im Destillate kann man die Blausäure nachweisen. Auch kann man dem ätherischen Auszug die freie Blausäure durch Ausschütteln mit natronhaltigem Wasser entziehen. Eventuell in demselben zurückbleibendes Cyanquecksilber wird nach dem Verdunsten der Aetherlösung in schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen und die Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das Leuchten des Phosphors beim Nachweis desselben im Mitscherlich'schen Apparate soll nach Beobachtungen von Schwanert**) durch Gegenwart von Bleisalzen verhindert werden können. Versuche von H. Beckurts und Tychsen***) haben jedoch die Richtigkeit dieser Beobachtung nicht bestätigen können.

Die Bildung von Arsenwasserstoff durch Schimmelvegetation oder durch Mikroorganismen ist bereits durch eine ganze Reihe von Forschern beobachtet worden. Neuerdings macht C. Bischoff†) unter Erwähnung der älteren Arbeiten nochmals auf dieselbe aufmerksam. Seiner Ansicht nach dürfte der Bildung von Arsenwasserstoff oder derjenigen flüchtiger arsenhaltiger Basen jener an Kakodylverbindungen erinnernde Geruch zuzuschreiben sein, welcher sich bei älteren exhumirten Arsenleichen häufig findet, niemals aber bei Leichen nicht mit Arsen Vergifteter wahrgenommen wurde. Von Bedeutung ist die Beobachtung für die Frage, ob und wie Arsen aus den Leichnamen Vergifteter verschwinden kann.

---

*) Zum kleineren Theile wird hierbei auch aus Cyanquecksilber Blausäure frei, der grössere Theil desselben bleibt jedoch unzersetzt.

**) Otto's Ausmittelung der Gifte, 5. Aufl. p. 16.

***) Arch. d. Pharm. **221**, 582.

†) Repert. der analyt. Chemie **3**, 310.

Ein Reglement für die chemische Controle über arsenhaltige Gegenstände hat L. Schmelck*) ausgearbeitet. Ich begnüge mich unter Bezugnahme auf die älteren Vorschläge**) dasselbe hier zu erwähnen.

Ueber die Dauer der spectralanalytischen Reaction von Kohlenoxyd hat C. H. Wolff***) seine Erfahrungen mitgetheilt.

Die Blutlösung zur Absorption des Kohlenoxydes war nach dem Vorgange von Jäderholm (Die gerichtlich-medicinische Diagnose der Kohlenoxydvergiftung, Berlin 1876) durch Mischen gleicher Volumina defibrinirten Blutes und concentrirter Boraxlösung bereitet. Wolff berichtet nun, dass alle von seiner Arbeit über den Nachweis minimaler Mengen von Kohlenoxyd in der Luft (diese Zeitschrift **20**, 576) in den benutzten Absorptionsflaschen aufgehobenen Proben das Kohlenoxydspectrum nach Verlauf von mehr als drei Jahren noch in derselben Deutlichkeit und Schärfe zeigen, wie früher. Ueberhaupt hält sich Kohlenoxydblut in wohlgefüllten, verschlossenen Flaschen auch ohne conservirende Chemikalien jahrelang. Das post mortem einer Leiche entnommene Kohlenoxydblut hielt sich dagegen nicht so gut; unter Umständen ist hier schon nach einigen Stunden der spectralanalytische Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins nicht mehr zu erbringen.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Die Aequivalentgewichte des Wismuths, Mangans, Zinks und Magnesiums hat C. Marignac†) von neuem bestimmt.

Der Zweck dieser Untersuchungen war zu erforschen, ob nicht vielleicht die bisher für einheitlich gehaltenen Oxyde dieser Körper sich ebenso wie die früher für einheitlich gehaltenen Oxyde aus den Ceriten, Gadoliniten etc., bei fortgesetzter fractionirter Fällung als Gemenge

*) Repert. der analyt. Chemie **3**, 321.

) Diese Zeitschrift **22, 474.

***) Repert. der analyt. Chemie **3**, 82; vom Verfasser eingesandt.

†) Archives des sciences phys. et nat. [3.] **10**, 5 und 193; vom Verfasser eingesandt.

mehrerer Oxyde erweisen würden. Marignac fand, dass das nicht der Fall ist.

In der allgemeinen Einleitung spricht er sich zunächst darüber aus, auf welche Einheit man nach seiner Ansicht am besten die aus den Versuchen erhaltenen Zahlen bezieht. Er führt gegen die Annahme von H = 1 (Θ = 15,96) an, dass factisch bei allen, oder doch fast allen Aequivalentgewichtsbestimmungen das Verhältniss zwischen dem betreffenden Element und Sauerstoff festgestellt wird, und dann erst mit Hülfe des zwischen Wasserstoff und Sauerstoff gefundenen Verhältnisses umgerechnet werden muss. Es wird die so erhaltene Zahl dadurch immer mit zwei Fehlern behaftet sein, einmal mit dem, welcher durch die Ungenauigkeit der eigentlichen Bestimmung veranlasst wird, und dann mit dem Fehler, welchen das Verhältniss von H : Θ hat. Ausserdem würde bei einer Berichtigung dieses noch keineswegs unbedingt feststehenden Verhältnisses eine Umrechnung sämmtlicher Aequivalentgewichte nothwendig werden.

Die Annahme von Θ = 1 oder Θ = 100 würde theoretisch vielleicht am rationellsten sein, Marignac schliesst aber aus der Einstimmigkeit, mit der die Chemiker seinerzeit diese Ausdrucksweise verlassen haben, dass die grossen Zahlen respective die vielstelligen Decimalbrüche für die Praxis viel zu unbequem seien.

Er empfiehlt schliesslich die Ausdrucksweise, welche auf die Annahme O = 16, demnach H = 1,0024 basirt ist.

Für alle gewöhnlichen Zwecke, bei denen es nicht auf die äusserste Genauigkeit ankommt, kann man dann doch H = 1 setzen. Auch bietet dieses System den Vortheil, dass man dabei die meisten Aequivalentgewichte auf ganze Zahlen (respective auf solche Zahlen, die um eine halbe Einheit von einer ganzen Zahl abweichen), abrunden kann, ohne für gewöhnliche Zwecke zu viel von den directen Versuchsergebnissen abzuweichen. Ueberhaupt vereinigt dieses System nach Marignac die Vorzüge eines directen Beziehens auf Sauerstoff und der (für praktische Zwecke genügend zutreffenden) Beziehung auf Wasserstoff = 1.*)

Der Verfasser gibt deshalb alle seine Zahlen in dieser Ausdrucksweise an. Ueberhaupt beziehen sich alle in diesem Artikel angeführten Atomgewichtszahlen auf die Einheit Θ = 16 und die Aequivalentzahlen auf O = 8.

*) Vergl. hierzu auch meine Besprechung dieses Gegenstandes in dieser Zeitschrift **22**, 303 und 639. W. F.

1) Das Aequivalentgewicht des Wismuths.

Es liegen zwei ältere Bestimmungen dieser Grösse vor, eine von Schneider,*) die den Werth 208 geliefert hat, und eine von Dumas,**) die 210,26 ergab.

Eine dritte Bestimmung ist erst ganz kürzlich von J. Löwe***) ausgeführt worden und ergibt im Mittel zweier Versuche 207,845.

Die erste Zahl, welche allgemein im Gebrauch ist und ebenso die von Löwe angegebene Zahl wurde ermittelt durch Oxydation des Wismuths mit Salpetersäure. Die Dumas'sche Zahl ist aus der Analyse des Wismuthchlorids abgeleitet. Es ist bei dieser Methode nicht ausgeschlossen, dass sich bei der Reinigung des Chlorids etwas Oxychlorid bildet und dadurch eventuell ein Fehler verursacht wird.

Marignac hat die Bestimmung in zweierlei Weise versucht, einmal durch Reduction des Oxyds mit Hülfe von Wasserstoff und dann durch Ueberführen des Oxyds in schwefelsaures Salz. Letztere Methode hält er, wie unten ausgeführt wird, für viel zuverlässiger. Das Oxyd, welches er zu diesen Versuchen verwandte, stellte er auf folgende Weise rein dar, bei der er darauf bedacht war, durch fractionirte Fällung eventuell verschiedene Partien zu erhalten, die in ihrem Aequivalentgewicht von einander Abweichungen zeigten.

Er ging von einem basisch salpetersauren Wismuthoxyd von Marquart in Bonn aus und behandelte dasselbe mit einer zur völligen Auflösung nicht ganz hinreichenden Menge Salpetersäure. Den ungelösten Rückstand prüfte er auf Arsen und schloss aus der Abwesenheit desselben, dass auch die Lösung arsenfrei sei. Diese Ansicht stützt sich darauf, dass nach Schneider das arsensaure Wismuthoxyd in einer concentrirten und möglichst wenig sauren Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd so gut wie ganz unlöslich ist. Das Arsen hätte sich demnach in dem Rückstand ansammeln und dort vorfinden müssen.†)

Die Lösung des salpetersauren Wismuthoxyds wurde nun mit Wasser versetzt, wodurch eine Portion von etwa 30 *g* basisch salpetersauren Wismuthoxydes gefällt wurde. Das Filtrat, mit einer grösseren Wassermenge gemischt, lieferte abermals eine Fällung von etwa 40 *g*. Das

---

*) Poggendorff's Annalen d. Phys. und Chem. **82**, 203.

) Ann. de chim. et de phys. [3.] **55, 176.

***) Diese Zeitschrift **22**, 498.

†) Bezüglich der Darstellung arsenfreien Wismuths vergl. auch die oben angeführte Arbeit Löwe's, diese Zeitschrift **22**, 498.

Filtrat wurde nun eingedampft und wieder mit Wasser gefällt, wodurch nochmals etwa 35 *g* basisches Nitrat erhalten wurden. Die nun noch bleibende Flüssigkeit wurde ganz zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und bestand aus etwa 10 *g* Wismuthoxyd, welches sich jedoch als nicht ganz rein erwies. Es enthielt geringe Mengen von Kieselsäure und Schwefelsäure, ebenso hätten sich alle etwa vorhandenen, durch Wasser nicht mitfällbaren Metalle in diesem Rückstande finden müssen. Derselbe wurde deshalb von der Aequivalentgewichtsbestimmung ausgeschlossen.

Die drei Fällungen wurden, jede für sich, durch Glühen im Porzellantiegel in Oxyd verwandelt. Der Uebergang erfolgt zwar schon noch ehe die Rothgluth erreicht ist, doch wird bei höherer Temperatur ein dichteres und weniger hygroskopisches Oxyd erhalten. Steigert man die Temperatur zu sehr, so erweicht das Oxyd und haftet an dem Tiegel an.

Das auf diese Weise bei mässig hoher Temperatur dargestellte Oxyd zeigte beim Auflösen in Salzsäure bei Gegenwart von Jodkaliumstärkekleister keine Blaufärbung und enthielt demnach keine Salpetersäure oder Zersetzungsproducte derselben mehr.

Von jeder der drei so erhaltenen Partien wurden nach beiden oben erwähnten Methoden Bestimmungen ausgeführt, die jedoch keine Verschiedenheiten unter denselben erkennen liessen.

Zur Reduction bediente sich Marignac des folgenden Apparates. Eine in der Mitte schwach knieförmig gebogene, schwer schmelzbare Glasröhre, deren eines Ende zugeschmolzen war, diente zur Aufnahme der Substanz und wurde in einem kurzen Verbrennungsofen erhitzt. Getragen wurde das Rohr nur durch das bis in die Mitte reichende Zuleitungsrohr für Wasserstoff. Auf diesem Rohre befand sich ein Kautschukstopfen, der es ermöglichte, wenn man ihn fest eindrückte, das Reductionsrohr ganz abzuschliessen. Schob man denselben jedoch etwas zurück, so wurde dadurch ein Ausweg geschaffen, durch den Gase aus dem Reductionsrohr in die freie Luft gelangen konnten.

Der Wasserstoff wurde in einem constanten Apparat aus destillirtem Zink und Schwefelsäure entwickelt. Zur Reinigung leitete der Verfasser das Gas erst durch eine Waschflasche mit Quecksilberchloridlösung, dann durch ein Rohr, welches Bimssteinstücke enthielt, die mit einer Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge getränkt waren, und schliesslich durch ein Rohr mit Aetzkalistückchen.

Bei der Ausführung wurde zunächst das Reductionsrohr gewogen und dann angewärmt. Nun wurde mit Hülfe eines ebenfalls warmen, weiten Trichters, dessen Stiel bis zu dem Knie des Reductionsrohres reichte, das Oxyd eingefüllt, welches auf diese Weise leicht vollständig bis an das zugeschmolzene Ende des Rohres gebracht werden kann. Hierauf wurde der die Substanz enthaltende Schenkel erhitzt, um etwaige Feuchtigkeitsspuren auszutreiben. Nach dem Abkühlen wurde das Rohr wieder gewogen. Nun wurde es mit dem Wasserstoffapparat verbunden, doch ohne den Kautschukstopfen fest einzusetzen, und mit Wasserstoffgas gefüllt. Durch Diffusion wird dabei auch nach ganz kurzer Zeit die Luft aus dem die Substanz enthaltenden, geschlossenen Schenkel entfernt und durch Wasserstoff ersetzt. Sobald dies geschehen, setzt man den Kautschukstopfen fest ein und schliesst so zunächst die Gaszufuhr ganz ab. Nun erhitzt man den die Substanz enthaltenden Schenkel in dem Verbrennungsofen ganz allmählich. Sehr bald beginnt die Reduction, was man daran erkennt, dass das im Rohre vorhandene Wasserstoffgas verbraucht wird und nun neues durch die Waschflasche hindurch geht. Das gebildete Wasser condensirt sich dabei in dem kalten Schenkel. Wenn, auch nachdem die Temperatur ziemlich gesteigert ist, kein Gas mehr verbraucht wird, ist die Reduction zu Ende. Man lüftet nun den Kautschukstopfen und treibt durch den nun durch das Rohr gehenden Gasstrom das condensirte Wasser aus dem offenen Schenkel, wobei man die Verdampfung durch gelindes Erwärmen dieses Rohrtheiles beschleunigt. Nun lässt man, während das Rohr noch mit dem Wasserstoffapparat verbunden bleibt, abkühlen und wägt. Dabei wird der das Rohr erfüllende Wasserstoff durch Diffusion sehr rasch durch Luft ersetzt.

Diese neue Methode der Reduction, die deshalb hier auch ausführlicher besprochen worden ist, hat den Vortheil, dass das Oxyd nur gerade mit so viel Wasserstoff erhitzt wird als zur Reduction durchaus nothwendig ist, so dass dadurch alle Fehler, die durch, trotz der Reinigung etwa noch vorhandene, Spuren von Arsenwasserstoff oder Kohlenwasserstoff hervorgerufen werden können, auf ein Minimum reducirt werden. Ausserdem kommt das Oxyd nicht in Berührung mit einem Gasstrom, sondern das Gas diffundirt nur zu demselben, so dass auch ein Verlust durch mechanisches Fortführen staubförmiger Theilchen oder durch Verflüchtigung ausgeschlossen ist.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle

zusammengestellt, bei der die einzelnen Fractionen durch römische Ziffern bezeichnet sind.

	Angewandtes Wismuthoxyd	darin Sauerstoff	% Sauerstoff in dem Oxyd	Atomgewicht
	g	g		
I.	2,646	0,273	10,317	208,62
«	6,7057	0,6910	10,304	208,92
II.	3,6649	0,3782	10,319	208,58
«	5,8024	0,5981	10,308	208,82
III.	5,1205	0,5295	10,341	208,08
«	5,5640	0,5742	10,320	208,56
		Mittel	10,318	208,60

Gegen diesen Werth lässt sich einwenden, dass er aus dem nur 1/10 des Metalls betragenden Sauerstoff abgeleitet ist, so dass jeder Fehler sich bei der Berechnung auf das Aequivalentgewicht verzehnfacht.*) Ausserdem sind verschiedene Fehlerquellen möglich, die alle eher das Resultat zu hoch als zu niedrig erscheinen lassen könnten, deshalb zieht Marignac aus diesen Versuchen nur den Schluss, dass das Aequivalent keinenfalls mehr als 208,60 beträgt.

Die beiden eventuell in Betracht kommenden Möglichkeiten für Fehler sind, dass das Wasserstoffgas Spuren von Schwefel-, Arsen- oder Kohlenwasserstoff enthielte und sich diese fremden Elemente mit dem Metall verbinden und dessen Gewicht vermehren könnten, und dass die Reduction in zwei Phasen verläuft, indem sich zuerst ein niedrigeres Oxyd bildet, welches erst bei einer höheren Temperatur in Metall übergeführt wird. Bei dieser Temperatur schmilzt aber das gebildete Metall schon und könnte kleine Mengen des Oxyduls umhüllen und vor völliger Reduction schützen.

Um also eine Bestimmung auf eine sicherere Grundlage zu basiren versuchte Marignac die Ueberführung des Oxyds in Sulfat und fand, dass es verhältnissmässig gar nicht schwierig ist die Temperatur so zu reguliren, dass alle freie Schwefelsäure ausgetrieben ist und doch noch keine Zersetzung eintritt.

Das Oxyd (etwa 2,5—3 *g*) wurde in einer etwa 6 *cm* weiten Platinschale stark erhitzt und dann gewogen, hierauf in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzt und nun bei gelinder Hitze zur Trockne eingedampft. Um hierbei

*) Derselbe Einwand kann auch gegen die von Schneider und Löwe (s. o.) angewandte Methode erhoben werden.

eine gleichmässige schwache Erhitzung herbeizuführen, stellte Marignac die Schale auf ein Drahtdreieck, welches auf einem grossen Platintiegel ruhte. Dieser war in einem Thoncylinder von 8 *cm* innerer Weite 6 *cm* über einem Bunsen'schen Brenner aufgehängt.

Während die Flüssigkeit verdampft wurde, brannte die Flamme so klein wie möglich, wodurch zwar die Operation sehr lange dauerte, aber eine Gefahr der Verspritzung absolut ausgeschlossen war, da die Flüssigkeit niemals in's Kochen kam. Als die Masse trocken erschien, wurde die Flamme nach und nach vergrössert, bis weisse Schwefelsäuredämpfe entwichen. Sie war mit ihrer Spitze dann immer noch mehr als 1 *cm* vom Boden des Tiegels entfernt und die Temperatur desselben stieg nicht bis zur dunklen Rothgluth. Unter diesen Umständen war nach etwa 2 Stunden die überschüssige Schwefelsäure verjagt und das Gewicht blieb bei längerem Erhitzen constant. Steigerte man aber die Hitze auch nur so weit, dass der Boden des Tiegels eben rothglühend wurde, so trat eine allerdings nur geringe und allmähliche Zersetzung des Sulfats ein. Die so erhaltene Salzmasse enthielt aber immer noch geringe Spuren von salpetersaurem Salz und musste deshalb nochmals mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und abermals getrocknet werden, ehe constantes Gewicht erhalten wurde.

Um beim Wägen das Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft zu vermeiden, drückte Marignac an Stelle eines Deckels eine Platinschale von ein klein wenig grösserem Durchmesser in die das Salz enthaltende Schale ein und erhielt dadurch einen äusserst guten Abschluss. Natürlich wurde auch beim anfänglichen Abwägen des Oxyds die Schale in gleicher Weise bedeckt. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate verdienen nach Marignac volles Vertrauen, sie stimmen sehr gut mit der von Schneider gefundenen Zahl 208 überein und sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Angewandtes Wismuthoxyd	Erhaltenes Sulfat	Sulfat aus 100 Thln. Oxyd	Aequivalentgewicht
	g	*g*		
I.	2,6503	4,0218	151,749	208,06
«	2,8025	4,2535	151,775	207,94
II.	2,710	4,112	151,734	208,13
«	2,813	4,267	151,688	208,33
III.	2,8750	4,3625	151,739	208,11
«	2,7942	4,2383	151,682	208,36
		Mittel	151,728	208,16

Auch hier bedeuten die römischen Ziffern die oben erwähnten Fractionen des Oxyds, welche, wie man sieht, auch jetzt keine Differenz des Aequivalentgewichtes zeigten.

2) Das Aequivalentgewicht des Mangans.

Da die früheren Bestimmungen dieses Werthes theils nahezu Mn = 27, theils nahezu 27,5 ergeben haben*) und die Meinungen über die Richtigkeit so verschieden sind, dass z. B. Clarke**) sich für 27 entschied, während Meyer und Seubert***) 27,5 annahmen, hielt Marignac gerade dieses Element für besonders geeignet zu einer neuen Bestimmung. Ausserdem glaubte er in dem Umstande, dass mehrere Chemiker eine bei verschiedenen Darstellungen verschiedene Färbung der Manganoxydulsalze beobachtet haben wollen, einen Grund zu finden, dass vielleicht bei diesem Metall eine fractionirte Fällung Producte mit von einander abweichenden Aequivalentgewichten ergeben könnten.

Die Bestimmungen führte er aus durch Ueberführen von Manganoxydul in schwefelsaures Manganoxydul. Das Manganoxydul wurde auf folgende Art dargestellt. Die Rückstände von der Chlordarstellung wurden zur Trockne verdampft und geglüht, um das Eisenchlorid zu zerstören. Dann wurde die Masse mit Wasser aufgenommen und nach und nach mit kleinen Mengen von Schwefelammonium versetzt, wobei man den erst entstandenen Niederschlag jedesmal ziemlich lange mit der Flüssigkeit in der Wärme in Berührung liess und dann abfiltrirte, ehe man neues Schwefelammonium zufügte. Als die Fällung ganz rein die Farbe des Mangansulfürs zeigte, wurde die ganze Manganmenge mit Schwefelammonium gefällt, abfiltrirt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser sorgfältig ausgewaschen.

Der Niederschlag wurde nun in Salpetersäure gelöst, die Lösung filtrirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur durch Erhitzen zersetzt. Das so erhaltene Mangansuperoxyd wurde, um die letzten Reste von Alkalien oder alkalischen Erden zu entfernen, in der Wärme mit verdünnter Salpetersäure digerirt. Das reine Superoxyd wurde nun unter Zusatz von Oxalsäure in Salpetersäure gelöst und mit Oxalsäure versetzt, wodurch eine erste Fäl-

*) Vergl diese Zeitschrift 22, 482.
**) Vergl. diese Zeitschrift 22, 302.
***) Vergl. diese Zeitschrift 22, 639.

lung von oxalsaurem Manganoxydul erhalten wurde. Die Flüssigkeit wurde eingedampft um die entstandene freie Salpetersäure zu vertreiben, mit Wasser verdünnt und wieder mit Oxalsäure gefällt. Auf diese Weise wurde nach und nach die ganze Manganmenge in 7 Fractionen ausgefällt.

Durch Erhitzen wurden diese oxalsauren Salze in Oxyduloxyd übergeführt. Zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes wurden die Fractionen 1. 3, 5 und 7 angewandt.

Zuerst hatte Marignac die Absicht, die Bestimmung durch Reduction des Oxyduloxyds mit Wasserstoff auszuführen. Er gab dies jedoch auf, weil die der Rechnung zu Grunde gelegte Sauerstoffmenge im Verhältniss zu der überhaupt angewandten Menge eine relativ geringe sein würde, namentlich aber, weil nach seinen Erfahrungen das durch Glühen an der Luft erhaltene Oxyd nicht immer dieselbe Zusammensetzung haben soll, sondern manchmal eine merklich grössere Sauerstoffmenge enthält als der Formel Mn_3O_4 entspricht.

Marignac reducirte deshalb das erhaltene Manganoxyduloxyd in der oben (beim Wismuth) beschriebenen Weise im Wasserstoffstrom zu Oxydul und ging von dieser Verbindung aus. Die Reduction vollzieht sich leicht und vollständig. wenn dabei folgendes beachtet wird: 1) muss das Oxyd vor dem Einführen in das Reductionsrohr sehr stark erhitzt werden, 2) muss die Temperatur gegen Ende der Reduction so sehr gesteigert werden, als es das Glas erlaubt, und 3) muss das Rohr mit dem Wasserstoffentwicklungsapparat bis zur vollständigen Abkühlung in Verbindung bleiben.

Nach dem Wägen wurde das Oxydul unmittelbar in die bereits mit Schwefelsäure beschickte Platinschale geschüttet und nun das Rohr zurückgewogen.

Die Lösung wurde, um die während des Wägens und Ausgiessens gebildete kleine Menge von Oxyd wieder zu reduciren, mit so viel Oxalsäurelösung versetzt, dass eben der bräunliche Ton, den sie anfangs zeigte, verschwunden war. Dann wurde sie eingedampft, der Rückstand zur Entfernung der freien Schwefelsäure erhitzt und dann gewogen, was ohne Schwierigkeiten gelang, da das Sulfat sich ohne Zersetzung bis nahezu zur dunklen Rothgluth erhitzen lässt.

Rechnet man das durch die directe Wägung gefundene Oxydul als angewandte Substanz, so muss das Resultat ein etwas zu hohes werden, da dem Oxydul stets eine Spur Oxyd beigemengt war. Es

stellt demnach die aus der directen Wägung gefundene Zahl eine obere Grenze dar. Man kann nun auch für die Menge des vorhandenen Oxyds eine Correctur anbringen, die sich aus der zur Reduction verbrauchten Oxalsäurelösung ergibt. Würde man jedoch die sich hieraus ergebende Sauerstoffmenge vollständig von dem Gewicht des Oxyduls in Abzug bringen, so würde man einen Fehler nach der anderen Seite hin machen, da ja auch noch während des Ausgiessens und Auflösens von dem pulvrigen Manganoxydul Sauerstoff angezogen wird. Die mit Hülfe dieser Correctur berechneten Werthe stellen demnach eine untere Grenze dar. Die beiden Werthe liegen aber in allen Fällen so nahe zusammen, dass man sehr gut das Mittel von beiden nehmen kann.

Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse.

	Angewandtes Manganoxydul		Erhaltenes Sulfat	Sulfat aus 100 Thln. Oxydul		Atomgewicht Mn =		
	direct	corrigirt		direct	corrigirt	direct	corrigirt	Mittel
	g	g	g					
I.	2,660	2,6587	5,653	212,52	212,62	55,15	55,09	55,12
III.	2,521	2,5185	5,360	212,61	212,82	55,09	54,96	55,03
V.	2,6015	2,5992	5,5295	212,55	212,74	55,13	55,01	55,07
VII.	2,8905	2,8883	6,1450	212,59	212,75	55,11	55,01	55,06
							Mittel	55,07

Auch hier ergaben also die verschiedenen Fractionen keine Differenzen (die Fraction VII. lieferte die Zahlen in der Tabelle erst nach einer weiteren Reinigung, da sich in ihr alle Spuren von Verunreinigungen angesammelt hatten).

Die Zahl Mn = 55 resp. Mn = 27,5, die mit den von Berzelius, Dumas, v. Hauer und Dewar und Scott erhaltenen Werthen übereinstimmt, hält Marignac nach seinen Versuchen für den richtigen Ausdruck des Atom- respective Aequivalentgewichtes des Mangans.

3) Das Aequivalentgewicht des Zinks.

Das meistens angenommene Aequivalentgewicht des Zinks ist Zn = 32,5 (genauer 32,53). Dieser Werth wurde von Erdmann*) ermittelt und zwar durch Ueberführen von reinem Zink in Oxyd.

Ausserdem liegen noch Bestimmungen von Favre und Jacquelain vor, welche das Aequivalent Zn = 33 ergeben.

*) Poggendorff's Ann. der Phys. u. Chem. **62**, 611.

Marignac macht darauf aufmerksam, dass die Zahlen der letzteren wegen der zweifelhaften Reinheit des Materials, respective wegen der Umständlichkeit der angewandten Methoden, nicht sicher stünden. Auch die Bestimmungen von Erdmann sind mit einem Fehler behaftet, durch welchen dieselben ein zu niedriges Resultat geliefert haben müssen. Auf diesen Fehler wurde Marignac jedoch erst im Laufe seiner Arbeit aufmerksam. Derselbe kommt nämlich daher, dass man salpetersaures Zinkoxyd selbst durch längeres Erhitzen bei relativ niedrigen Temperaturen nicht ganz von Salpetersäure befreien kann, sondern dass dies erst bei solchen Temperaturen gelingt, bei denen sich ein Theil des Zinkoxyds dissociirt und verflüchtigt.*) Erdmann erhitzte nun aber sicher das durch Auflösen von Zink in Salpetersäure gewonnene Nitrat nur über einer Spirituslampe mit doppeltem Zuge und musste demnach zu viel Oxyd, also ein zu kleines Aequivalentgewicht finden.

Marignac versuchte zuerst durch fractionirte Zersetzung von salpetersaurem Zinkoxyd**) verschiedene Zinkoxydpartien herzustellen und mit diesen dann durch Ueberführung in Sulfat das Aequivalentgewicht zu bestimmen. Da es sich jedoch zeigte, dass das Sulfat nicht von überschüssiger Schwefelsäure befreit werden kann, ohne sich zu zersetzen, und da man sich nach dem Erhitzen weder leicht überzeugen kann, ob noch überschüssige Säure da ist, weil das Salz selbst sauer reagirt, noch ob ein Theil des Sulfats zersetzt ist (respective ein wie grosser Theil), weil die Lösung des Salzes etwas Oxyd löst, so konnte der Verfasser auf diesem Wege nicht zum Ziele gelangen. Er constatirte jedoch, dass wenn man die eingedampften Salzmassen bis zu demselben Punkte erhitzte, das Verhältniss des gewogenen Sulfates zu dem angewandten Oxyde bei allen Fractionen sich gleich blieb, also eine

*) Marignac bemerkt, dass möglicherweise nicht nur das Zinkoxyd und die Magnesia (s. u.), wenn sie aus den Nitraten durch Glühen erhalten werden, so hartnäckig die letzten Reste von Salpetersäure zurückhalten, sondern dass vielleicht auch andere Oxyde sich ähnlich verhalten und dass dann darin eine Erklärung für einige der Beobachtungen zu finden sein könnte, welche Schützenberger zu der Theorie des wechselnden Aequivalentgewichtes geführt haben. (Vergl. diese Zeitschrift 22, 640.)

**) Auf die Wiedergabe der Reindarstellung aus den Rückständen der Wasserstoffentwicklungsapparate verzichte ich hier, da diese Versuche ja doch zu keinem endgültigen Resultate geführt haben.

Trennung in verschiedene Oxyde bei der partiellen Zersetzung des Nitrates nicht eingetreten war.

Nunmehr richtete der Verfasser sein Augenmerk auf die Chlorbestimmung in einer Chlorverbindung. Das einfache Chlorzink liess sich natürlich hierzu nicht verwenden, da es sich nicht ohne Zersetzung ganz trocken erhalten lässt. Marignac versuchte deshalb, ob sich nicht das Doppelsalz von Chlorzink und Chlorkalium verwenden liesse und er fand in der That, dass es sich, wenn es zuerst bei 140—150° getrocknet ist, bis über 300° erhitzen lässt, ohne irgend einen Gewichtsverlust zu zeigen.

Er stellte das Salz dar durch Zusammenbringen einer Lösung reinen Zinkoxyds in reiner Salzsäure und einer Lösung von reinem Chlorkalium, welches durch Glühen von durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigtem chlorsaurem Kali erhalten war.

Eine Reinigung von einem fremden Elemente war nicht nothwendig, dagegen musste der Ueberschuss des einen oder anderen der beiden Bestandtheile entfernt werden. Da sich ein Umkrystallisiren bei der ausserordentlich grossen Löslichkeit des Doppelsalzes nur schwierig ausführen liess, so verfuhr Marignac folgendermaassen:

Er brachte eine ziemlich grosse Menge des Doppelsalzes, dem noch etwas von der einen kleinen Ueberschuss von Chlorzink enthaltenden Mutterlauge anhaftete, auf einen mit Filter versehenen Trichter und stellte diesen unter einer Glocke, unter der gleichzeitig ein Gefäss mit Wasser stand, über einem Kolben auf.

Das Salz zerfloss auf diese Art langsam und die zuerst ablaufende Menge musste die anhaftende Lösung des im Ueberschuss vorhandenen Zinkchlorides mit wegnehmen. Marignac wechselte deshalb alle zwei Tage den untergestellten Kolben und untersuchte die abgelaufene Lösung in gleich zu beschreibender Weise. Er fand, dass nach einiger Zeit die ablaufenden Lösungen constante Zusammensetzung hatten. Er glaubte daraus anfangs schliessen zu können, dass sie eine reine Lösung des Doppelsalzes Zn Cl + K Cl darstellten. Er überzeugte sich jedoch davon, dass bei der Auflösung des Salzes ein kleiner Rückstand von Chlorkalium blieb, dass demnach das Doppelsalz sich beim Zerfliessen bei gewöhnlicher Temperatur etwas zersetzt und demnach die Lösung etwas Chlorzink mehr enthält, als dem Doppelsalz entspricht. Es

musste deshalb, um das Aequivalentgewicht des Zinks zu bestimmen, ausser der Chlorbestimmung auch noch eine Zinkbestimmung in dem Abdampfungsrückstand der durchgelaufenen Flüssigkeit ausgeführt werden.

Bei diesen Bestimmungen verfuhr Marignac folgendermaassen: 2—3 *cc* der durch Zerfliessen erhaltenen Flüssigkeit wurden in ein kleines tarirtes Kölbchen gebracht, durch welches ein Strom trockener Luft über die Flüssigkeit hin geleitet wurde. Die austretende Luft passirte eine Waschflasche mit Silberlösung, damit eine etwaige Verflüchtigung von Chlor (respective Salzsäure) sofort bemerkbar wurde. Nur in einem Falle, wo ein erheblicher Chlorzinküberschuss vorhanden war, fand eine Trübung dieser Silberlösung statt. Das Kölbchen wurde im Innern eines grossen Metalltiegels aufgehängt und dieser mit einer Bunsen'schen Lampe erhitzt, anfangs nur bis zu einer Temperatur, die nicht über 150—200^0 stieg, dann, nachdem einmal gewogen war, auf mehr wie 300^0. Einė nunmehr vorgenommene zweite Wägung zeigte nur in wenigen Fällen noch eine geringe Gewichtsabnahme.

Der so erhaltene Rückstand wurde nun in Wasser gelöst und bei der Chlorbestimmung mit einer zur Fällung fast hinreichenden Menge Silberlösung (aus einer abgewogenen Menge Silber bereitet) versetzt. Der Rest des Chlors wurde durch Titriren mit einer bekannten Silberlösung ermittelt.

Berechnet man unter der Annahme, der gewogene Abdampfungsrückstand sei Zn Cl + K Cl aus der auf diese Weise erhaltenen Chlormenge das Atomgewicht des Zinks, so erhält man Ƶn = 65,05 (Zn = 32,53), was sehr gut zu der Zahl von Erdmann stimmen würde. Die Annahme, dass die gefundene Chlormenge nur aus dem Doppelsalze stamme, ist aber, wie oben erwähnt, unrichtig, weil der Abdampfungsrückstand immer noch eine kleine Menge Chlorzink beigemengt enthält.

Marignac bestimmte. um die Menge dieses Chlorzinks zu erfahren, in einer neuen Portion des Abdampfungsrückstandes das Zink (oder richtiger die Menge Zinkoxyd, welche er aus dem Abdampfungsrückstande erhalten konnte), durch Fällen mit kohlensaurem Natron und Glühen des Niederschlages.

Aus den drei Daten, Gewicht des Abdampfungsrückstandes, Chlor

und Zinkoxyd, lässt sich nun sowohl die Zusammensetzung des Abdampfungsrückstandes, als auch das Atomgewicht des Zinks berechnen. *)

Es ergab sich dabei, dass der Abdampfungsrückstand bestand aus durchschnittlich 97,99 % des Doppelsalzes und 2,01 % Chlorzink. Zur Berechnung musste natürlich immer eine Chlorbestimmung und eine Zinkoxydbestimmung zusammengefasst werden, die aus der nämlichen Portion Lösung stammten, da die Zusammensetzung derselben sich mit der Temperatur ja etwas ändern konnte.

Die bei diesen Bestimmungen erhaltenen Zahlen sind folgende:

	Angewandtes Salz	verbrauchtes Silber	also vorhanden Chlor	Mittel
I.	2,615 g	3,905 g	1,3011 g = 49,755 %	
	2,3285 g daraus	erhalten Zinkoxyd	0,6775 g = 29,10 %	
ergibt	k = 26,88	z = 23,37	Zn = 65,26.	
II.	2,6785 g	4,0555 g	1,3323 g = 49,741 %	
	4,001 g daraus	erhalten Zinkoxyd	1,1565 g = 28,90 %	
ergibt	k = 27,05	z = 23,21	Zn = 65,22.	
III.	2,6865 g	4,0655	1,3356 g = 49,711 %	49,712
	4,0230 g	6,0880	2,0000 g = 49,714 %	
	4,0170 g daraus	erhalten Zinkoxyd	1,1615 g = 28,914 %	
ergibt	k = 27,06	z = 23,23	Zn = 65,37.	

*) Bezeichnet man mit k, z und c die Mengen von Kalium, Zink und Chlor in 100 Theilen des Abdampfungsrückstandes, mit Z das unbekannte Atomgewicht (O = 16) des Zinks, mit a die Menge Zinkoxyd, die man aus 100 Theilen Abdampfungsrückstand erhält, und nimmt die Atomgewichte für Kalium und Chlor nach Stas zu 39,137 und 35,457 an, so ergibt sich

$$k + z + c = 100$$

$$z + z\frac{16}{Z} = a$$

$$k\frac{35{,}457}{39{,}137} + z\frac{70{,}914}{Z} = c$$

und hieraus:

$$z = 16{,}9718 + a.\,0{,}83028 - c.\,0{,}35705$$

$$k = 100 - c - z \qquad Z = \frac{16z}{a - z}.$$

IV. Angewandtes Salz	verbrauchtes Silber	also vorhanden Chlor	Mittel
2,6755 *g*	4,0505	1,3307 *g* = 49,735 %	49,738
4,0225 *g*	6,0905	2,0008 *g* = 49,741 %	
4,0265 *g* daraus	erhalten Zinkoxyd	1,1742 *g* = 29,162 %	29,108
4,8350 *g*	„	1,4048 *g* = 29,054 %	

ergibt k = 26,88 z = 23,38 Zn = 65,31.

V. Angewandtes Salz	verbrauchtes Silber	also vorhanden Chlor	
2,6455 *g*	4,0055 *g*	1,3159 *g* = 49,740 %	49,735
4,0455 *g*	6,1240 *g*	2,0118 *g* = 49,731 %	
4,0925 *g* daraus	erhalten Zinkoxyd	1,1863 *g* = 28,987 %	28,981
4,0015 *g*	„	1,1595 *g* = 28,976 %	

ergibt k = 26,99 z = 23,28 Zn = 65,28.

Die für das Atomgewicht des Zinks erhaltenen Zahlen sind also:

65,26
65,22
65,37
65,31
65,28

Mittel 65,29

Marignac weist darauf hin, dass diese Zahl voraussichtlich noch etwas zu niedrig ist, da sich bei der Bestimmung des Zinkoxyds ein kleiner Verlust nicht wohl vermeiden lässt.

Deswegen versuchte er nun doch das Salz durch Krystallisiren zu reinigen und benutzte dazu die Gesammtmenge der durch Zerfliessenlassen des Salzes erhaltenen Flüssigkeit (von der er nur einen kleinen Theil für die Bestimmungen verbraucht hatte), weil er glaubte annehmen zu dürfen, dass diese Lösung nur gerade so viel freies Chlorzink enthalte, als nöthig sei, das Doppelsalz in Lösung zu halten. Es lag deshalb eine grosse Wahrscheinlichkeit dafür vor, dass die Krystalle das reine Doppelsalz darstellten. Durch Eindampfen der Lösung stellte nun Marignac drei Krystallisationen her, die er durch Zerkleinern der Krystalle und Auspressen zwischen Fliesspapier so vollständig wie möglich von der Mutterlauge befreite. Die Masse löste er sodann wieder in Wasser, filtrirte die Lösung, verdampfte von jeder eine kleine Menge ganz in der oben beschriebenen Weise, trocknete und wog

den Rückstand, in dem er dann das Chlor und das Zinkoxyd bestimmte, wie oben angegeben.

Zur Rechnung benutzte er nur das Verhältniss zwischen angewandtem Salz und darin gefundenem Chlor. Ich gebe deshalb auch nur diese Zahlen hier wieder:

	Angewandtes Salz	Verbrauchtes Silber	also vorhanden Chlor	Chlor Proc.	Mittel
	g	g	g		
I.	4,2935	6,4940	2,1334	49,690	49,699
	3,6498	5,5225	1,8142	49,708	
II.	4.5470	6,8765	2,2590	49,682	49,678
	4,1975	6,3470	2,0851	49,675	
III.	3,7430	5,6615	1,8599	49,690	

Hieraus berechnen sich für Zn die Werthe:

I. = 65,28
II. = 65,39
III. = 65,32
Mittel 65,33

Diesen Werth sieht Marignac als den richtigeren an, hält es jedoch für möglich, dass auch er noch etwas zu niedrig sei, da ja immerhin noch Spuren der chlorzinkreicheren Mutterlauge an den Krystallen gehaftet haben könnten.

4) Das Aequivalentgewicht des Magnesiums.

Das Aequivalentgewicht des Magnesiums wird meistens nach den Bestimmungen von Marchand und Scheerer zu Mg = 12 (Mg = 24) angenommen, obwohl die zahlreichen anderen Bestimmungen sämmtlich höhere Werthe geliefert haben. Der Verfasser stellt dieselben, mit Ausnahme einiger ganz alten, nach den zur Bestimmung angewandten Methoden zusammen und gibt die dagegen erhobenen Einwände an.

Bei der Bestimmung der Schwefelsäure in der schwefelsauren Magnesia mit Hülfe von Chlorbaryum erhielt Scheerer*) Zahlen, die auf Mg = 24,25 führten und Jacquelin**) solche, die Mg = 24,21 ergaben. Gegen diese Methode lässt sich mit Recht einwenden, dass der schwefelsaure Baryt fast immer verunreinigt niederfällt, und dass man

*) Poggendorff's Ann. der Phys. und Chem. 69, 535.
**) Ann. de chim. et de phys. [3.] 32, 202.

auch nicht, wie dies Scheerer später vorschlug, eine Correctur aus der Menge der im Niederschlag vorhandenen Magnesia anbringen kann, da man nicht weiss, ob sie als Chlorid, Oxyd oder Sulfat in dem gewogenen Niederschlag anzunehmen ist, was in den beiden ersten Fällen gerade den umgekehrten Fehler wie in dem letzten bewirken müsste.

Durch Synthese der schwefelsauren Magnesia aus reiner Magnesia fanden Svanberg und Nordenfeldt*) Mg = 24,70, Bahr**) 24,80, Jacquelin***) 24,48. Die von Marchand und Scheerer gegen diese Methode erhobenen Bedenken weist Marignac als unbegründet zurück, oder er zeigt vielmehr, dass die eventuell begangenen Fehler höchstens ganz unbedeutend gewesen sein können.

Durch Glühen der oxalsauren Magnesia und Wägen des Oxyds fanden Svanberg und Nordenfeldt†) Mg = 24,69. Hiergegen ist eingewandt worden, dass die Magnesia die letzten Spuren von Kohlensäure nur bei starkem Glühen abgibt; doch zeigt Marignac, dass die Zahl durch diesen Fehler höchstens um 0,1 zu hoch sein kann. Dagegen hält er es noch nicht für unbedingt sicher, dass beim Trocknen des angewandten Oxalates bis zum constanten Gewicht nicht doch noch kleine Wassermengen zurückgehalten werden können.

Dumas††) fand durch Bestimmung des Chlors im Chlormagnesium im Mittel 24,60, doch ist die Schwierigkeit, trockenes und oxydfreies Chlormagnesium zu erhalten, ja bekannt und bietet eine sehr beachtenswerthe Fehlerquelle bei dieser Methode.

Marchand und Scheerer†††) endlich bestimmten das Aequivalentgewicht des Magnesiums durch Glühen von kohlensaurer Magnesia und fanden dabei, wie bereits angegeben, Mg = 24. Marignac erkennt die Sorgfalt der Ausführung an und hebt hervor, dass sowohl die grosse Anzahl der Einzelbestimmungen, sowie die grossen in Arbeit genommenen Mengen die Sicherheit des Resultates verbürgen; dagegen macht er den Einwand, dass nur natürlich vorkommende kohlensaure Magnesia zu den Versuchen benutzt worden ist. Denn obgleich die vorhandenen fremden Körper von den Verfassern nach Möglich-

*) Journ. f. prakt. Chem. **45**, 473.
) Journ. f. prakt. Chem. **56, 310.
***) l. c.
†) l. c.
††) Annales de chim. et de phys. [3.] **55**, 189.
†††) Journal f. prakt. Chem. **50**, 385.

lichkeit bestimmt worden sind, so ist später von Scheerer selbst gefunden worden, dass die zur Entdeckung respective Abscheidung des Kalkes versuchte Fällung mit oxalsaurem Ammon (wobei keine Trübung eingetreten war) bei Gegenwart von grossen Magnesiamengen und sehr minimalen Kalkmengen nicht ausführbar ist, und dass das zu den Bestimmungen benutzte Material wirklich Spuren von Kalk enthielt.

Alkalien konnten Marchand und Scheerer auch nicht finden und führten an, dass, falls sie zugegen gewesen wären, das Aequivalentgewicht hätte zu hoch gefunden werden müssen, also dann in Wirklichkeit noch niedriger wäre. Marignac betont, dass neben sehr viel Magnesia vorhandene kleine Alkalimengen sehr schwer aufzufinden seien und beweist durch eigens angestellte Versuche, dass kohlensaure Alkalien sich bei der hohen, von den Verfassern für nöthig gehaltenen Temperatur*) verflüchtigen, so dass bei der Anwesenheit derselben das Aequivalentgewicht zu niedrig gefunden werden musste. Ja er stellt sogar die Vermuthung auf, dass die von Marchand und Scheerer beobachtete Gewichtsabnahme bei hoher Temperatur gerade auf die Anwesenheit von Alkalispuren hinweise.

Zur Ausführung seiner eigenen Bestimmungen wählte Marignac die Methode, welche sich auf die Synthese des Sulfates gründet, und die, welche auf dem Zerfallen des Sulfats in Schwefelsäureanhydrid und Magnesia beim Glühen beruht. Die anfangs beabsichtigte Chlorbestimmung in dem Chlormagnesium-Chlorkalium (analog der beim Zink ausgeführten) musste er aufgeben, da sich das Doppelsalz nur aus Lösungen abscheidet, die einen sehr grossen Ueberschuss von Chlormagnesium enthalten, so dass es nicht rein zu erhalten ist. Bei der Darstellung des für die erste Methode nöthigen Oxydes befolgte Marignac einen Weg, der ihm eine fractionirte Zersetzung der salpetersauren Magnesia durch Glühen erlaubte.

Er verfuhr folgendermaassen: Käufliche reine gebrannte Magnesia wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis im ablaufenden Filtrate durch Chlorbaryum keine Trübung mehr hervorgerufen wurde. Nun

---

*) Marchand und Scheerer geben an, dass die letzten Spuren der Kohlensäure nur schwierig weggingen und wandten deshalb eine sehr starke Hitze an. Marignac stellte in dieser Hinsicht Versuche an, kam aber zu dem Resultate, dass die einfach über der Bunsen'schen Lampe geglühte, aus dem Carbonat erhaltene Magnesia selbst bei der stärksten Hitze keinen oder nur einen höchst unbedeutenden Gewichtsverlust zeigt.

löste er die Masse in heisser reiner Salpetersäure auf, doch fügte er nur so viel derselben hinzu, dass ein kleiner Theil ungelöst blieb und filtrirte von diesem ab. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wodurch jedoch keine Fällung oder Färbung eintrat. Nun wurde Ammon in kleinen Portionen zugesetzt, wodurch anfangs ein sich immer wieder lösender Niederschlag entstand. Zuletzt, nachdem aller Schwefelwasserstoff in Schwefelammonium übergeführt war, brachte das Ammon eine kleine bleibende Magnesiafällung hervor, die durch eine Spur Schwefeleisen grau gefärbt war und durch Filtration entfernt wurde. Zum Filtrat wurde nun etwas oxalsaures Ammon zugesetzt. Es brachte keine Fällung hervor, doch war, wie oben erwähnt, dadurch die Abwesenheit von Kalk noch nicht bewiesen. Hierauf wurde die Flüssigkeit eingedampft, um das Schwefelammonium zu entfernen, filtrirt, mit Salpetersäure angesäuert und schliesslich einer Reihe von partiellen Zersetzungen durch Eindampfen, schwaches Glühen und jedesmaliges Ausziehen des Rückstandes mit Wasser unterworfen. Auf diese Weise wurden 6 Portionen erhalten, von denen jede lange Zeit ausgewaschen wurde. Eine siebente Partie, die durch völliges Zersetzen des letzten Rückstandes erhalten wurde, musste verworfen werden, da sie merkliche Kalkmengen enthielt.

Bei diesen 6 Portionen bestimmte Marignac nun das Verhältniss von Oxyd zu dem daraus sich bildenden Sulfat, indem er dieses auf gleich zu beschreibende Weise darstellte, und erhielt aus 100 Theilen Magnesia bei den verschiedenen Partien

298,10	Theile	Magnesiasulfat.
297,76	«	«
297,83	«	«
298,29	«	«
297,90	«	«
298,32	«	«

Wie man sieht, ist also auch hier keine Trennung in verschiedenartige Oxyde eingetreten. Zur Berechnung des Aequivalentgewichtes konnte Marignac diese Zahlen aber nicht benutzen, weil er bei den grossen Quantitäten, die er verwandte, sich hatte der Porzellanschalen bedienen müssen, und aus diesen kleine Mengen von Verunreinigungen in die Magnesia gelangt waren. Deshalb behandelte er die so erhaltene Magnesia nochmals mit einer zur Lösung nicht ganz ausreichenden Menge

von Salpetersäure, filtrirte und unterwarf dann einen Theil der Lösung in einer Platinschale einer Reihe von Eindampfungen und partiellen Zersetzungen. Die hierbei erhaltenen Producte benutzte er zu den unten unter 1—5 aufgeführten Synthesen des Sulfates. Die unter 6—8 aufgeführten Zahlen sind erhalten mit Magnesia, die Marignac bei der folgenden Versuchsreihe durch Glühen des schwefelsauren Salzes erhalten hatte, und die zu den Versuchen 9 und 10 benutzte Magnesia erhielt er durch Glühen von kohlensaurer Magnesia bei den oben erwähnten Versuchen über die Art der Zersetzung des Magnesiacarbonates. Dieses selbst war durch Auflösung von aus reinem Sulfat durch Glühen dargestellter Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser gewonnen worden.

Die Ueberführung in schwefelsaure Magnesia und die Wägung derselben führte Marignac folgendermaassen aus. Das Oxyd muss, ehe es zur Wägung kommt, über dem Gebläse stark und bis zum constanten Gewicht geglüht werden, namentlich dann, wenn es aus dem Nitrat dargestellt worden ist, da die letzten Spuren der Salpetersäure nur äusserst schwierig weggehen.*) Hierbei hat man zugleich den Vortheil, dass etwa vorhandene Spuren von Alkalien sich ebenfalls verflüchtigen**) und dass die Magnesia ihre hygroskopischen Eigenschaften verliert und sich deshalb viel leichter wägen lässt. Dagegen löst sie sich, in der Art behandelt, sehr viel langsamer in Schwefelsäure. In der Kälte ist die Einwirkung fast gleich Null, Siedehitze darf man aber nicht anwenden, um ein Verspritzen zu vermeiden. Man muss daher vorsichtig bis nahe zum Sieden erhitzen, darf die Temperatur aber nicht wirklich bis zum Siedepunkt steigen lassen. Die Lösung wird nun ganz in derselben Weise eingedampft, wie es oben beim Wismuth und Mangan angegeben ist, doch muss zur vollständigen Austreibung der überschüssigen Schwefelsäure längere Zeit bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt werden. Diesen Punkt darf man aber nicht überschreiten, da die schwefelsaure Magnesia bei etwas stärkerer Hitze schon beginnt sich zu zersetzen. Man kann sich nachträglich leicht davon überzeugen, ob man die Temperatur zwischen den richtigen Grenzen gehalten hat, da die Auflösung des erhaltenen Sulfates in Wasser weder sauer noch alkalisch reagiren darf; ersteres würde auf zu geringe, letzteres auf zu hohe Temperatur und theilweise Zersetzung deuten. Im letzten Falle löst sich die entstandene

*) Vergl. p. 128.
**) Vergl. p. 135.

Magnesia, wenn es nur wenig ist, in der Salzlösung auf, kann also nicht als Rückstand, wohl aber an der Reaction der Lösung erkannt werden.

Ich gebe nun die Zusammenstellung der Zahlen, welche Marignac bei der Synthese des Sulfates erhielt.

	Angewandte Magnesia	Erhaltenes Sulfat	Sulfat aus 100 Thln. Magnesia	Atomgewicht Mg =
	g	g		
1.	1,5635	4,6620	298,17	24,40.
2.	1,4087	4,2025	298,32	24,37.
3.	1,5917	4,7480	298,30	24,37.
4.	1,4705	4,3855	298,23	24,39.
5.	1,4778	4,4060	298,15	24,40.
6.	1,6267	4,8530	298.33	24,37.
7.	1,3654	4,0740	298,37	24,36.
8.	1,9575	5,8390	298,29	24,37.
9.	1,6965	5,0600	298,26	24,38.
10.	1,8680	5,5715	298,26	24,38.
			Mittel 298,27	24,38.

Zu den Bestimmungen nach der zweiten Methode, Glühen des Sulfates und Wägen der entstehenden Magnesia, benutzte Marignac eine reine schwefelsaure Magnesia von Marquart in Bonn, von der er sich überzeugte, dass ihre Lösung weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium getrübt wurde, dass sie also jedenfalls frei von mit Magnesium isomorphen Metallen war, so dass sie durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnte. Ein Theil der unten angeführten Bestimmungen 1—6 ist mit auf einander folgenden Krystallisationen aus einer derartigen Lösung ausgeführt. Die Bestimmungen 7—12 sind ausgeführt mit Fällungen, die Marignac durch successiven Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Sulfatlösung herstellte, um auf diese Weise ganz kalkfreie schwefelsaure Magnesia zu erhalten. Th. Scheerer hat nämlich gezeigt, dass selbst so kleine Kalkspuren, wie sie bei Gegenwart von viel Magnesia durch oxalsaures Ammon nicht fällbar sind, bei der successiven Ausfällung mit Alkohol in den ersten Niederschlag eingehen.

Die 13te Bestimmung endlich wurde mit einer Krystallisation ausgeführt, die aus einer mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung

erhalten war. Marignac führte diese Darstellungsweise aus, um dem Einwande entgegenzutreten, das zu seinen Bestimmungen verwandte Sulfat habe von vorn herein etwas freie Magnesia (die ja in einer Lösung des Sulfates etwas löslich ist — siehe oben —) enthalten.

Die Bestimmung selbst bot keine Schwierigkeiten, da sich das Salz leicht und schon unterhalb dunkler Rothgluth völlig trocken erhalten lässt, während es diese Hitze noch aushält, ohne dass Zersetzung eintritt. Um diese hernach herbeizuführen, muss man eine stärkere Hitze anwenden, doch ist eine allmähliche Steigerung derselben geboten, da bei zu plötzlicher Einwirkung starker Glühhitze die schwefelsaure Magnesia schmilzt und sich unter Spritzen zersetzt. Nachdem man einige Zeit über dem Gasgebläse geglüht hat, ist die zurückbleibende Magnesia völlig frei von Schwefelsäure. Marignac fand auf diese Art die folgenden Werthe.

Die römischen Ziffern bedeuten dabei die Krystallisation, resp. bei 7—12 die Fällung.

		Angewandtes Sulfat *g*	Darin Magnesia *g*	100 Thl. Magnesia sind in Thln. Sulfat	Atomgewicht Mg =
1.	I	3,7705	1,2642	298,25	24,38
2.	„	4,7396	1,5884	298,39	24,35
3.	II	3,3830	1,1345	298,19	24,39
4.	„	4,7154	1,5806	298,33	24,37
5.	III	4,5662	1,5302	298,43	24,35
6.	IV	4,5640	1,5300	298,30	24,37
7.	I	3,2733	1,0979	298,14	24,41
8.	II	4,8856	1,6378	298,30	24,37
9.	III	5,0092	1,6792	298,31	24,37
10.	IV	5,3396	1,7898	298,33	24,37
11.	V	5,1775	1,7352	298,38	24,36
12.	VI	5,0126	1,6807	298,24	24,38
13.		5,0398	1,6894	298,32	24,37

Unter diesen Zahlen sind die von Versuch 7 jedenfalls zu verwerfen, da sich in dieser Substanz — der ersten Fällung durch Alkohol — Spuren von Kalk befanden, wie auch das höhere Atomgewicht zeigt. Die übrigen 12 Bestimmungen geben im Mittel 298,314 Thle. Sulfat auf 100 Thle. Magnesia und das Atomgewicht Mg = **24,37**, was mit dem Resultat der ersten Versuchsreihe fast absolut übereinstimmt.

Ueber das Aequivalentgewicht des Lanthans, Didyms, Decipiums und Samariums.*) Die seltenen Elemente des Gadolinits, Samarskits etc. sind in den letzten Jahren von verschiedenen Seiten studirt worden. Durch die Auffindung einiger neuer Elemente in diesen Mineralien haben sich auch die Anschauungen über die schon früher bekannten Elemente geändert und die früher für einheitlich gehaltenen Oxyde sind zum Theil als Gemenge erkannt worden. Bei der ausserordentlichen Schwierigkeit, welche die Trennung der Oxyde bietet, ist fast das einzige Kriterium der Reinheit das, dass man von einer Reihe von fractionirten Fällungen Aequivalentgewichtsbestimmungen ausführt und aus der Uebereinstimmung der erhaltenen Werthe schliesst, dass eine Trennung in verschiedene Bestandtheile nicht mehr eintritt. Es sind aus diesem Grunde eine verhältnissmässig grosse Anzahl von Aequivalentgewichtsbestimmungen der oben genannten Elemente ausgeführt worden, die jedoch noch keineswegs ganz mit einander übereinstimmen.

Ich will mich deshalb hier nur auf die Angabe der direct erhaltenen Werthe beschränken und verweise hinsichtlich aller Einzelheiten, in Bezug auf die Reindarstellung, sowie auf die Eigenschaften der Oxyde, auf die Originalarbeiten. Die Methode der Bestimmung ist durchgängig die der Ueberführung des Oxydes in das Sulfat.

Es sind die folgenden Zahlen erhalten worden:

Für Didym, wenn $O = 16$ und Didymoxyd $Di_2 \Theta_3$,

Cleve	1.	147 **)
	2.	142,12 ***)
Brauner	1.	146,58 †)
	2.	145,42 ††)

Für Lanthan, wenn $\Theta = 16$ und Lanthanoxyd $La_2 \Theta_3$,

Marignac		138,81 †††)
Cleve	1.	139,15 §)
	2.	138,22 §§)

---

*) Vergl. auch die Bestimmungen von Zschiesche und Erk diese Zeitschrift **8**, 110; **9**, 540 und 541; **10**, 509.

) Bull. de la société chim. de Paris **21, 246.

***) Bull. de la société chim. de Paris **39**, 289.

†) Monatshefte für Chemie **3**, 1.

††) Monatshefte für Chemie **3**, 486.

†††) Ann. de chimie et. de phys. [4.] **30**, 67.

§) Bull. de la société chim. de Paris **21**, 196.

§§) Bull. de la société chim. de Paris **39**, 131.

Brauner	1.	138,88 *)
	2.	138,28 **)

Für Decipium, wenn $\Theta = 16$ und das Oxyd $De_2\,\Theta_3$,

Delafontaine	171. ***)

Für Samarium, wenn $\Theta = 16$ und das Oxyd $Sa_2\,\Theta_3$,

Marignac	149,4 †)
Delafontaine	151,5 ††)
Cleve	150,021 †††)

Ich bemerke zu diesen Zahlen nur, dass sowohl Cleve als Brauner die neuen niedrigeren Zahlen für Lanthan für richtiger halten, dagegen in Bezug auf die Erklärung der früher erhaltenen höheren Werthe nicht einer Ansicht sind.

Beim Didym glaubt Cleve die Differenz zwischen den früheren und den neueren Bestimmungen in der Verunreinigung des früher verwandten Materials mit Samarium suchen zu müssen.

Auch Brauner glaubt, dass bei seiner älteren Bestimmung mit Samarium verunreinigtes Material vorgelegen habe und hält es nicht für absolut unmöglich, dass auch sein neuester Werth etwas zu hoch sei. Dagegen hält er die niedrigen Zahlen für Didym §) nicht für richtig und nimmt an, dass sie mit Material ausgeführt sind, das ein im Aequivalentgewicht zwischen Lanthan und Didym stehendes Element (Di β) enthält, über dessen Existenz oder Nichtexistenz die Meinungen noch getheilt sind.

*) Monatshefte f. Chemie **3**, 1.
) Monatshefte f. Chemie **3, 486.
***) Archives des sciences phys. et nat. [3.] **3**, 250 und Comptes rend. **93**, 63.
†) Archives des sciences phys. et nat. [3.] **3**, 413.
††) Comptes rend. **93**, 63.
†††) Comptes rend. **97**, 95.
§) Sowohl die neueste von Cleve als auch die ältere von Marignac: 143,71 (Journ. f. prakt. Chemie **59**, 380).

Berichtigungen.

Im 22sten Jahrgang dieser Zeitschrift S. 304 Zeile 7 v. u. lies „neu bestimmtes“ statt „unbestimmtes“.

Im 22sten Jahrgang dieser Zeitschrift S. 482 Z. 16 v. u. lies „Rawack“ statt „Rewack“.

Im 22sten Jahrgang dieser Zeitschrift S. 610 Z. 2 v. o. lies „Zn“ statt „Zr“.

Chemisches Laboratorium

zu

Wiesbaden.

Das chemische Laboratorium verfolgt wie bisher den Zweck, junge Männer, welche die Chemie als Haupt- oder Hülfsfach erlernen wollen, auf's Gründlichste in diese Wissenschaft einzuführen und mit ihrer Anwendung in der Industrie und den Gewerben, im Handel, der Landwirthschaft etc. bekannt zu machen. Es bietet auch Männern reiferen Alters Gelegenheit zu chemischen Arbeiten jeder Art.

Der nächste Sommer-Cursus beginnt am **24. April 1884.**

Den praktischen Unterricht im Laboratorium leitet der Unterzeichnete im Vereine mit seinen Söhnen Dr. H. Fresenius und Dr. W. Fresenius und seinem Schwiegersohne Dr. E. Hintz.

Vorlesungen werden im künftigen Semester folgende gehalten:

1. **Experimentalchemie** (Chemie der nichtmetallischen Elemente), in 4½ Stunden wöchentlich, von Herrn Dr. H. Fresenius.
2. **Experimentalphysik** (Statik, Dynamik, Optik, Akustik), in 3 Stunden wöchentlich, von Herrn Dr. W. Fresenius.
3. **Stöchiometrie nebst Uebungen in chemischen Berechnungen** (als Ergänzung des praktischen Unterrichts im Laboratorium), in Stunden nach Erforderniss, von Herrn Dr. W. Fresenius (unentgeltlich).
4. **Organische Chemie** (Sumpfgasderivate, Kohlenhydrate, Cyanverbindungen, Kohlensäurederivate), in 4½ Stunden wöchentlich, von Herrn Dr. E. Hintz.
5. **Ausgewählte Abschnitte aus der chemischen Technologie** (Brennmaterialien; Beleuchtungsmaterialien und Zündwaaren; Technologie des Wassers, Mineralwasserfabrikation, künstliche Eisbereitung; Schiesspulver; Thonwaaren; Glasfabrikation; Kalk, Mörtel, Cement, Gyps), in 2 Stunden wöchentlich, von Herrn Dr. E. Borgmann.
6. **Mikroskopie** (praktische Anleitung zu mikroskopischen Untersuchungen mit besonderer Berücksichtigung der Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln), in 2 Stunden wöchentlich, von Herrn Dr. E. Borgmann.
7. **Technisches Zeichnen** (praktische Anleitung zur Ausführung von Maschinen- und Bau-Zeichnungen), in 4 Stunden wöchentlich, von Herrn Architekten J. Brahm.

Statuten und Vorlesungs-Verzeichnisse sind durch C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden, oder durch den Unterzeichneten unentgeltlich zu beziehen.

Wiesbaden, im December 1883. **Dr. R. Fresenius,**

Geheimer Hofrath und Professor.

Bestimmung der Borsäure in Borosilicaten.

Von

C. Bodewig

in Cöln.

Die Bestimmung der Borsäure als solche, oder in einfachen Boraten, unterliegt nach den üblichen Methoden keinen besonderen Schwierigkeiten, vorausgesetzt, dass man reine Reagentien, besonders kieselsäurefreie Flusssäure anwendet. Schwieriger wird die Bestimmung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kieselsäure. Behufs Trennung beider Säuren pflegt man das Mineral mit der 4fachen Menge kohlensauren Alkalis zu schmelzen, die Schmelze auszulaugen, erst mit Wasser, dann mit Wasser, dem ein Tropfen Ammoniumcarbonatlösung zugefügt ist, auszuwaschen und aus dem Filtrate die Kieselsäure mittelst Ammoniumsesquicarbonats oder Chlorammoniums zu fällen.

Der Zusatz von Ammoniumsesquicarbonat geschieht in solcher Menge (etwa der $2^1/_2$fachen), dass alles kohlensaure Alkali in doppeltkohlensaures verwandelt wird. Das entstandene Ammoniumcarbonat raucht man auf singendem Wasserbade fast vollständig hinweg und wäscht die Kieselsäure mit Wasser, dem etwas kohlensaures Ammon zugesetzt ist, aus. Hierbei bleibt ein ziemlicher Antheil Kieselsäure in der alkalischen Flüssigkeit gelöst, welche man nach Verjagung allen kohlensauren Ammons durch Zusatz von in Ammoniak gelöstem Zinkoxyd und Abrauchen allen Ammons als Zinksilicat fällt. Hierzu ist zu bemerken, dass es selten gelingt, durch eine einmalige Behandlung der alkalischen Lösung mit Zinkoxyd alle Kieselsäure zu entfernen. Wiederholt man den Versuch mit 10 *cc* Zinkoxydlösung und löst den Niederschlag in Salzsäure, so lässt sich durch Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss die Kieselsäure leicht nachweisen. Es ist hierbei nicht von Belang, ob man die Zinkoxydlösung der concentrirten oder verdünnten alkalischen Lösung zusetzt. Eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Alkali (1 : 15) hat aber noch die üble Eigenschaft Zinkoxyd in erheblicher Menge zu lösen, eine Lösung von 1 : 50 löst kein Zink-

oxyd. Man scheidet deshalb am besten die letzten Reste Kieselsäure in der Weise ab, dass man der auf 1 : 50 verdünnten Lösung 10 *cc* Zinkoxydlösung zufügt, unter Ersatz des Wassers alles Ammoniak abraucht, filtrirt und die Fällung mit Zinkoxyd noch einmal wiederholt. Man kann auch so verfahren, dass man die alkalische Lösung concentrirt, so lange Zinkoxydlösung hinzufügt bis in einer filtrirten Probe ein weiterer Niederschlag nicht entsteht, dann auf 1 : 50 verdünnt und wie oben angegeben verfährt. Die Fällung ist nach diesem Verfahren ebensowenig vollständig und eine Wiederholung nöthig.

Beim mehrmaligen Behandeln mit Zinkoxydlösung scheint indessen etwas borsaures Zink mit gefällt zu werden, indem die Bestimmungen etwas niedrig ausfallen. Siehe Analysen 1, 2, 3.

Behandelt man die alkalische Lösung nur einmal mit Zinkoxyd, so kann nicht allein Kieselsäure in Lösung bleiben, sondern es geht durch das lange Abdampfen der alkalischen Flüssigkeit zur Vertreibung des Ammoniaks etwas Zinksilicat in Lösung, wie Analysen 4 und 5 zeigen.

Die Abwesenheit von Ammon war hierbei durch Nessler'sches Reagens festgestellt worden.

Es ist aus diesen Gründen anzurathen von der Abscheidung der Kieselsäure mittelst Zinkoxyds abzusehen und dieselbe mittelst einer dem angewandten Alkali aequivalenten Menge Chlorammonium zu bewirken. Man muss sich hierbei jedoch bewusst bleiben, dass die Abscheidung der Kieselsäure nicht vollständig ist und dass man den gelöst bleibenden Theil bei der Marignac'schen Methode im Magnesiaborate, bei der Stromeyer'schen Methode im Fluorborkalium zu bestimmen hat. Man verfährt hierbei am besten folgendermaassen: Man fügt zur Lösung der alkalischen Schmelze in einer Verdünnung von 1 Alkali auf 30 Wasser die nöthige Menge Chlorammonium allmählich zu, raucht den grössten Theil des entstandenen kohlensauren Ammons und des Ammons auf singendem Wasserbade, nöthigen Falles unter Ersatz des Wassers, fort, filtrirt und wäscht mit Wasser, dem ein Tropfen Ammoniak auf je 50 *cc* zugesetzt ist, aus. Dampft man die mit Chlorammonium versetzte alkalische Lösung bis zur Neutralität ein, so kann leicht etwas Borsäure verloren gehen. Vergleiche Analyse 6.

Beim Behandeln von borsaurem Natron mit Chlorammonium bildet sich Chlornatrium und borsaures Ammon, welches letztere sich beim Abdampfen in Borsäure und Ammoniak spaltet, siehe Schluss der Abhandlung.

Man versetzt die Lösung, welche Kochsalz, borsaures Ammon und etwas Kieselsäure enthält, mit Chlorammonium*) und soviel krystallisirtem Chlormagnesium, dass dessen Gewicht dem 14fachen des zu erwartenden Borsäureanhydrids entspricht und dampft unter stetem Ammoniakalischhalten der Lösung zur Trockene. Man raucht nun vorsichtig alles Chlorammonium fort und bringt den Rückstand zur Rothgluth, zieht mit Wasser aus und wäscht aus. Das Filtrat versetzt man noch einmal mit etwas Chlormagnesium und Chlorammonium und wiederholt die Operation. Die Rückstände, bestehend aus Magnesia, Borsäure, Chlormagnesium und Kieselsäure, werden getrocknet, sorgfältig im Tiegel gemischt, mit Wasser angefeuchtet, dann getrocknet und scharf geglüht. Das Anfeuchten mit Wasser, Trocknen und Glühen kann zur Zerstörung des Magnesiumoxychlorides noch einmal wiederholt werden. Nach dem Wägen bestimmt man in $^1/_3$ des Gemenges, durch Lösen in concentrirter Salzsäure, Trocknen bei 120° und Ausziehen mit Salzsäure, die Kieselsäure und in der salzsauren Lösung die Magnesia. In dem Reste des Magnesiaborates bestimmt man das Chlor, indem man denselben mit concentrirter Salpetersäure 12—24 Stunden in der Kälte stehen lässt, wobei eine vollständige Lösung stattfindet. Man vermischt nach dem Filtriren mit einem gleichen Volum Wasser und fällt das Chlor mit Silbernitrat.

Will man die Stromeyer'sche Methode anwenden, so hat man das überschüssig der Lösung der Kaliumcarbonatschmelze zugesetzte Chlorammonium durch Kalilauge zu zerstören und eine solche Menge Kalilauge hinzuzufügen, dass auf 1 Molecül Borsäureanhydrid 2 Molecüle Kaliumhydroxyd kommen, Flusssäure im Ueberschusse zuzusetzen, so dass beim Abrauchen Lackmuspapier geröthet wird, zur Trockne zu bringen und genau nach Rose Bd. II S. 725 oder Fresenius, quantitative Analyse 6. Aufl. Bd. I S. 423 zu verfahren. Das erhaltene Borfluorkalium ist nun kieselfluorkaliumhaltig. Dieses Kieselfluorkalium kann nicht, wie verschiedentlich angegeben wird, durch Abrauchen mit Ammoniak entfernt werden, indem gleichzeitig eine weitgehende Zersetzung des Borfluorkaliums stattfindet. Siehe Analysen 8, 9, 10, 11. Zur Bestimmung des Kieselfluorkaliums hat man die von Berzelius

*) Entsteht beim Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag, so ist noch Chlorammonium hinzuzufügen. Es ist indessen zu bemerken, dass beim Concentriren der Lösung sich kieselsaure Magnesia abscheidet, welche durch Chlorammonium nicht mehr in Lösung geht.

angegebene Methode der Fällung mit ammoniakalischer Zinkoxydlösung zu benutzen; cfr. Rose Bd. II S. 681. Vergl. Analyen 12 und 13.

Fällung der Kieselsäure mit ammoniakalischer Lösung von Zinkoxyd.

Zweimal mit Zinkoxyd behandelt.

I. 0,8540 *g* Danburit aus der Schweiz gaben einen Gesammt-Magnesia-Niederschlag von 0,6858 *g*. 0,2265 *g* dieses Niederschlages gaben beim Lösen in Salzsäure 0,0006 *g* Rückstand aus Pt bestehend, des Weitern 0,4075 *g* $Mg_2 P_2 O_7$. 0,4593 *g* ergaben 0,0036 *g* Ag Cl, woraus sich 0,2385 *g* $B_2 O_3 = 27,92$ % $B_2 O_3$ ergibt.

II. 0,8358 *g* Danburit aus der Schweiz gaben Gesammt-Magnesia-Niederschlag 0,8216 *g*, deren Gesammt-Rückstand beim Lösen 0,0048 *g* betrug. 0,2902 *g* der Gesammt-Menge gaben 0,5687 *g* $Mg_2 P_2 O_7$; 0,5314 *g* gaben 0,0012 *g* Ag Cl, also $B_2 O_3$ = 0,2362 *g* = 28,26 %.

Die Basenbestimmung gab als Mittel aus 2 gut stimmenden Analysen = $Si O_2 = 48,66$ %, $Ca O = 22.90$ %, $Fe_2 O_3 = 0,23$ %, $Al_2 O$ = 0,08 %.*) Zusammen 71,87 %. Aus der Differenz berechnet sich $B_2 O_3$ zu 28,13 %, gefunden 28,09 %.

Dreimal mit Zinkoxyd behandelt. **)

III. 0,9340 *g* Danburit aus der Schweiz gaben 0,9662 *g* Gesammt-Magnesia-Niederschlag. 0,3736 *g* dieses Niederschlages gaben 0,7569 *g* $Mg_2 P_2 O_7$ und 0,0014 *g* Rückstand. 0,5926 *g* dieses Niederschlages gaben 0,0117 *g* Ag Cl, hieraus $B_2 O_3 = 27$ %.

Lösung der alkalischen Schmelze, nur einmal mit Zinkoxyd behandelt.

IV. 0,9363 *g* Danburit von Russell gaben 0,8592 *g* Gesammt-Magnesia-Niederschlag. 0,3454 *g* dieses Niederschlages gaben 0,6393 *g* $Mg_2 P_2 O_7$ und **0,0024** *g* $Si O_2$. 0,5138 *g* dieses Niederschlages gaben 0,0101 *g* Ag Cl und **0,0055** *g* $Zn O$, woraus $B_2 O_3 = 28,61$ %.

*) Ausgezogen mit aus Natrium hergestellter Natronlauge.

**) Der beim dritten Male erhaltene Zinkniederschlag war vollständig frei von Kieselsäure.

V. 0,9340 *g* Datolith von Bergenhill gaben 0,8188 *g* Gesammt-Magnesia-Niederschlag. 0,2892 *g* dieses Niederschlages gaben 0,6005 *g* $Mg_2P_2O_7$ und 0,0025 *g* SiO_2 und 0,0013 ZnO. 0,5296 *g* dieses Niederschlages gaben 0,0066 *g* AgCl, woraus sich 20,70 % B_2O_3 berechnen.

Fällung der Kieselsäure mit Chlorammonium, Abrauchen bis zur Neutralität.*)

VI. 0,8834 *g* Datolith gaben 0,7255 *g* Gesammt-Magnesia-Niederschlag. 0,3261 *g* des Magnesia-Miederschlages gaben 0,0107 *g* SiO_2 und 0,6473 *g* $Mg_2P_2O_7$. 0,3994 *g* des Magnesia-Niederschlages gaben 0,008 *g* AgCl, hieraus 20,36 % B_2O_3.

Fällung der Kieselsäure mit ammoniakalischer Chlorammoniumlösung.

VII. 0,9663 *g* Datolith gaben 0,8570 *g* Gesammt-Magnesia-Niederschlag. 0,3890 *g* dieses Magnesia-Niederschlages gaben 0,0193 *g* SiO_2 und 0,7675 *g* $Mg_2P_2O_7$. 0,4680 *g* dieses Magnesia-Niederschlages gaben 0,0036 *g* AgCl, hieraus B_2O_3 = 21,1 %.

Die Basenbestimmung gab nach zwei sehr gut übereinstimmenden Analysen im Mittel: SiO_2 37,48 %, CaO 35,42 %, Fe_2O_3 0,12 %, H_2O 5,71 %, im Ganzen 78,73 %; aus der Differenz 21,27 % B_2O_3.

Verhalten des Borfluorkaliums gegen Ammoniak.

VIII. 0,8734 *g* Danburit aus der Schweiz gaben 0,9154 *g* $KBFl_4$, berechnet 0,8972 *g*.

Nach 6maligem Abdampfen mit Ammoniak (circa 1/2 *cc* jedesmal) und Behandeln mit einer Lösung von essigsaurem Kali etc. blieben als Rest 0,6054 *g* $KBFl_4$, welche noch sauer reagirten und in kalte Schwefelsäure eingetragen brausten.

IX. 0,9606 *g* Datolith von Bergenhill gaben 0,7576 *g* $KBFl_4$, berechnet 0,7586 *g*.

Nach 6maligem Abdampfem mit Ammoniak blieben 0,5272 *g*.

---

*) Es blieben hierbei 2 1/2 % der Kieselsäure in Lösung, trotzdem die Flüssigkeit mit dem Kieselsäure-Niederschlage zum Kochen erhitzt wurde. Man vergleiche hiermit W. Knop, diese Zeitschrift 22, 559.

X. 0,9168 *g* $KBFl_4$, selbst dargestellt, weder auf Lackmuspapier einwirkend, noch in kalte Schwefelsäure eingetragen Gasblasen entwickelnd, liessen nach 6 maligem Abdampfen der Lösung mit je 1 *cc* Ammoniak und Behandeln mit einer Lösung von essigsaurem Kali etc. 0,7142 *g* Rückstand.

XI. 1,2595 *g*, nur einmal mit Ammoniak abgeraucht und wie oben behandelt, liessen als Rest 1,2102 *g*; es waren mithin 0,0493 *g* zersetzt worden.

Das Filtrat gab mit Chlorcalcium einen starken Niederschlag von Fluorcalcium, gerade wie No. 10, während eine Lösung von Borfluorkalium mit Chlorcalcium keinen Niederschlag erzeugt.

XII. Käufliches Kieselfluorkalium wurde umkrystallisirt und nach der Methode von Berzelius analysirt. 0,4957 *g* gaben 0,1345 *g* $Si\Theta_2$ statt 0,1352 *g*.

XIII. 0,1027 *g* Kieselfluorkalium mit circa 1 *g* Borfluorkalium gemischt, gaben, nach der Methode von Berzelius analysirt, 0,0268 *g* $Si\Theta_2$ statt 0,0280 *g*.

Bestimmung der Borsäure durch Titration.

Im 4. Hefte des American Journal, 1882 (siehe diese Zeitschrift **22**, 254) findet sich eine titrimetrische Methode zur Bestimmung der Borsäure nach Edgar F. Smith. Diese Methode gründet sich auf die Reaction, dass Borax, $Na_2B_4\Theta_7$ mit schwefelsaurem Manganoxydul sich in schwefelsaures Natron und borsaures Manganoxydul umsetzt. Wendet man hierzu eine gemessene Menge schwefelsaures Manganoxydul im Ueberschuss an, so lässt sich nach dem Abfiltriren des gefällten borsauren Manganoxyduls der Ueberschuss an schwefelsaurem Manganoxydul durch Titriren mit Chamäleon nach Volhard bestimmen. Bei unlöslichen Boraten schmilzt Smith die Substanz mit einer gewogenen Menge kohlensauren Natrons, zieht mit Wasser aus, setzt zur Lösung soviel schwefelsaures Ammon hinzu, dass jedenfalls eine der abgewogenen Menge kohlensauren Natrons aequivalente Quantität vorhanden ist, erwärmt bis alles Ammoniak ausgetrieben und concentrirt. Man wäscht den Niederschlag sorgfältig aus und dampft auf's Neue ein. Diese Lösung soll nach Smith enthalten: borsaures und schwefelsaures Natron, sowie geringe Mengen schwefelsaures Ammon.

Zur Prüfung dieser Methode wurde 0,7454 *g* Datolith mit kohlensaurem Natron geschmolzen und genau wie oben behandelt. Das kohlen-

saure Natron betrug (mit der Handwage, welche 0,01 *g* bequem anzeigt, abgewogen) 3 *g*, die Menge des zugesetzten schwefelsauren Ammons 4 *g*. Das kieselsäurefreie Filtrat wurde bis zu 50 *cc* eingedampft, 42 *cc* Mangansulfatlösung, welche im Liter 9,6 *g* $Mn S \Theta_4 + 5 H_2 \Theta$ enthielt, zugefügt und dann ein der Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen absoluten Alkohols. Es entstand nur ein ganz geringer Niederschlag, (Kieselsäure?) welcher sich als manganfrei erwies. Ein erneuter Versuch mit Datolith gab gleichfalls ein negatives Resultat. Herr Smith nimmt an, dass in der mit schwefelsaurem Ammon behandelten Lösung der Schmelze neben schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Ammon noch Borax enthalten sei. Dieses schien mir nach obigen Erfahrungen unwahrscheinlich. Löst man gleiche Molecüle Borax und schwefelsaures Ammon in Wasser auf, so entwickelt sich ein starker Geruch nach Ammoniak, wobei sich wahrscheinlich, zum Theil wenigstens, borsaures Ammon bildet. Dampft man auf singendem Wasserbade ein, so gibt es bald einen Augenblick, wo die Flüssigkeit sauer reagirt, während ein über dieselbe gehaltenes befeuchtetes Lackmuspapier gebläut wird. Es findet mithin eine Zersetzung des borsauren Ammons statt. Die Lösung mit schwefelsaurem Manganoxydul und Alkohol versetzt, gibt keinen, oder nur einen geringen Niederschlag von borsaurem Manganoxydul. Eine grössere Menge Borax wurde mit schwefelsaurem Ammon wie oben behandelt, das Ammoniak fast vollständig weggeraucht und die Lösung mit Alkohol behandelt. Beim Abdampfen desselben blieb reine Borsäure im Rückstande, welche mit Flusssäure abgeraucht nur einen ganz geringen Rückstand hinterliess. Wie nun Herr Smith bei seinen Turmalin-Analysen nach seiner Methode zu denselben Resultaten hat gelangen können wie nach der Methode von Marignac, ist mir unerklärlich.

Auffindung der Salpetersäure bei Gegenwart anderer Säuren, welche ihre Reactionen verdecken können.

Von

Antonio Longi.

Die Auffindung der Nitrate gelingt oft nur mühsam und unsicher, wenn sie sich in einer zusammengesetzten Mischung befinden, die gleichzeitig Jodide und Bromide, sowie Chlorate, Bromate, Jodate, Chromate etc. enthält.

Ich habe mich mit Untersuchungen über diesen Gegenstand beschäftigt und erlaube mir eine Methode vorzuschlagen, deren Grundlage die Reduction der Sauerstoffsäuren, sowie die Entfernung des Broms und besonders des Jods bildet.

Die Reduction der Sauerstoffsäuren bewerkstellige ich mittelst schwefliger Säure, nachdem ich mich durch besondere Versuche davon überzeugt habe, dass durch die Behandlung von Nitratlösungen mit schwefliger Säure die Salpetersäure als solche zurückbleibt oder in Form von Nitrosulfosäure, in welcher Verbindung sie durch die gewöhnlichen Salpetersäurereagentien entdeckt werden kann. Zur Entfernung des Broms und Jods bediene ich mich der Reaction von G. Vortmann.*)

Erhitzt man Lösungen, in welchen neben einer der genannten Sauerstoffsäuren Ammoniaksalze enthalten sind, so wird ein Theil des Ammoniaks zu Salpetersäure oxydirt, man muss deshalb in diesem Falle die Reduction der Sauerstoffsäuren in der Kälte vornehmen. Bleihyperoxyd bewirkt dagegen in essigsaurer Lösung keine Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure.

Die Methode, welche ich vorschlage, ist demnach folgende:

Die auf Salpetersäure zu prüfende Lösung wird, wenn sie sauer ist, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und dann mit Schwefligsäureanhydrid behandelt, bis sie bleibend danach riecht. Ist die Reduction vollendet, so dass Ammonsalze nicht mehr in Salpetersäure umgewandelt werden können, so erwärmt man mässig um einen Theil der überschüssigen schwefligen Säure zu verjagen, fügt nach und nach kohlensaures Natron bis zur schwach alkalischen Reaction zu und kocht um das Chrom und die anderen Schwermetalle zu fällen. Man filtrirt dann von einem etwa gebildeten Niederschlag ab und säuert die Flüssigkeit mit Essigsäure an. Wenn nöthig wird nochmals filtrirt. Die Flüssigkeit versetzt man mit etwas Essigsäure und reinem Bleihyperoxyd und kocht, bis nach erneutem Zusatze von Essigsäure und Bleihyperoxyd keine Stärkepapier färbenden Dämpfe mehr entweichen. Man lässt erkalten, filtrirt von dem überschüssigen Bleihyperoxyd und den etwa sonst noch ausgeschiedenen unlöslichen Körpern ab, fällt das in Lösung gegangene Blei durch schwefelsaures Natron aus, filtrirt neuerdings und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 325 und **15**, 1106; **Monatshefte** für Chemie **3**, 510; diese Zeitschrift **19**, 352 und **22**, 566.

nimmt man mit Wasser auf, filtrirt wenn nöthig, und prüft nun mit einem der gewöhnlichen Reagentien auf Salpetersäure.

Die von mir und Anderen mittelst dieser Methode erhaltenen Resultate waren stets sehr befriedigend.

Laboratorium für allgemeine Chemie der Universität Pisa, August 1883.

Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure.

Von

Dr. E. Wildt (Ref.) und A. Scheibe.

Eine der genauesten Bestimmungsmethoden der Salpetersäure, die namentlich auch bei Gegenwart von organischen Substanzen und Ammoniak Anwendung finden kann, ist unstreitig die zuerst von Schloesing angegebene. Dieselbe beruht bekanntlich auf der Reduction der Salpetersäure zu Stickstoffoxydgas, welches unter einer Glasglocke aufgefangen, dann in einen Kolben übergeleitet und hier durch Zuführung von Sauerstoff wieder in Salpetersäure zurückverwandelt wird, deren Menge man mit Hülfe titrirter Kalklösung oder Natronlauge feststellt. Die verschiedenen hierbei vorkommenden umständlichen Manipulationen verlangen jedoch, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen, einen in diesen Untersuchungen sehr geübten Arbeiter; es sind deshalb wiederholt Versuche unternommen worden, das Verfahren zu vereinfachen, die meist darauf hinauslaufen, die Zurückverwandlung in Salpetersäure zu unterlassen und dafür das Stickoxydgas zu bestimmen.

Hierher gehört das noch heute zuweilen angewendete, von Tiemann modificirte Schulze'sche Verfahren, bei welchem das Stickoxydgas in einem Messcylinder über Natronlauge aufgefangen wird. Zur Verdrängung der Lauge stellt man darauf die graduirte Röhre in eine Schale mit Wasser und misst, wenn der Ersatz der Lauge durch Wasser stattgefunden hat, unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes das Volumen des Stickstoffoxydgases, aus welchem die Menge der Salpetersäure berechnet wird. Das Stickstoffoxydgas ist aber etwas in Wasser löslich, dann kann das Wasser, auch wenn es vorher ausgekocht ist, noch Sauerstoff enthalten oder solchen neu aufgenommen haben, durch welchen das durchstreichende Stickoxydgas in salpetrige

Säure oder Salpetersäure verwandelt wird, die sich im Wasser auflöst und dadurch Verluste hervorruft, endlich ist die Beobachtung der Temperatur und des Barometerstandes, sowie die Umrechnung immer mit Umständen verknüpft.

Es hat deshalb Schloesing*) diese Methode dahin abgeändert, dass er bei einer grösseren Reihe von Bestimmungen zu Anfang und zu Ende eine solche mit einer Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt ausführt, das über Wasser aufgefangene Gas misst und aus dem bekannten Gehalt der angewandten Lösung berechnet, wie viel Salpetersäure einem Cubikcentimeter des erhaltenen Gases entspricht. Hieraus und aus den bei den übrigen Bestimmungen gefundenen Gasmengen ermittelt er dann durch einfache Berechnung den Salpetersäuregehalt der der Analyse unterworfenen Substanzen. Schloesing vermeidet hierdurch nicht allein die erwähnten Fehlerquellen, sondern er erspart sich auch die Reduction des Volumens, weil in allen Fällen unter gleichen Verhältnissen gearbeitet wird; damit dieselben aber auch vollständig übereinstimmen, müssen die Mengen der zu untersuchenden Substanzen so gewählt werden, dass sie annähernd gleiche Quantitäten Stickstoffoxyd liefern.

Ist diese Methode auch der ersteren vorzuziehen, so haftet doch allen Verfahren der Salpetersäurebestimmung aus dem Volumen des Stickstoffoxydgases noch eine Fehlerquelle an, die darin besteht, dass sich, was namentlich leicht bei Pflanzensäften der Fall sein wird, andere indifferente Gase entwickeln können, die dann beim Messen einen Fehler bewirken müssen.

Neuerdings ist nun von Boehmer**) eine Methode angegeben worden, das gebildete Stickstoffoxydgas in einem Liebig'schen Kaliapparat durch Chromsäure in salpetersaurer Lösung absorbiren zu lassen und durch die Gewichtszunahme des Absorptionsapparates zu bestimmen. Ich habe nach diesem Verfahren zwar nicht gearbeitet, an dem Apparat scheint mir aber ausgesetzt werden zu können, dass er schwer dicht zu erhalten sein wird, weil infolge der grossen Anzahl von Gefässen viele Verbindungsstellen vorhanden sind.

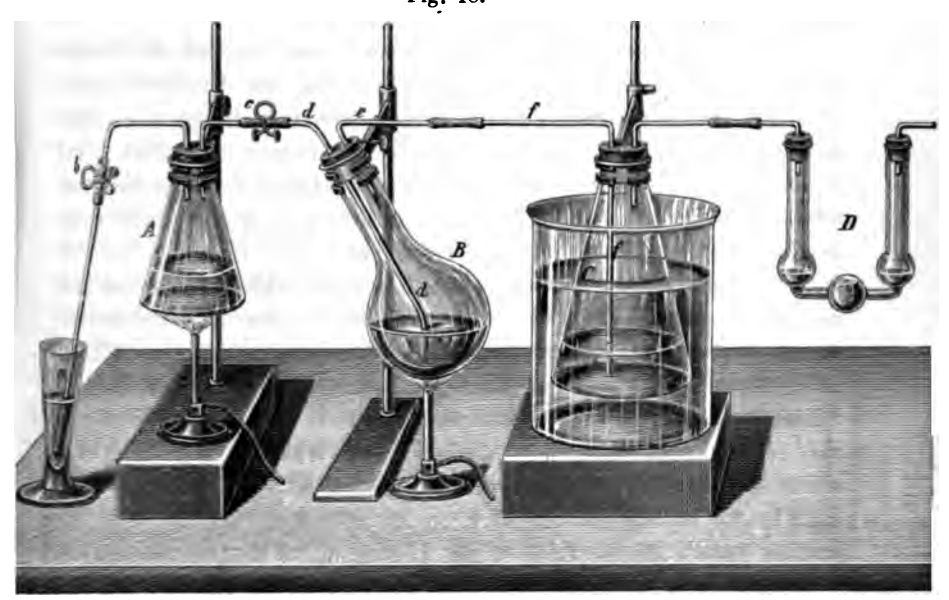
An der hiesigen Versuchsstation habe ich mich, da es mir auf eine leicht ausführbare, genaue Bestimmung der Salpetersäure in Aus-

*) Siehe Grandeau, Handbuch für agriculturchem. Analysen, deutsche Ausgabe, pag. 31.

) Diese Zeitschrift **22, 20.

zügen von Pflanzenstoffen ankam, in letzter Zeit ebenfalls mit einer Vereinfachung des Schloesing'schen Verfahrens beschäftigt. Ich bin wieder darauf zurückgekommen aus dem Stickstoffoxydgas die Salpetersäure zu regeneriren und diese zu bestimmen. Der Apparat, den wir an hiesiger Versuchsstation benutzen und der uns sehr genaue Resultate gibt, ohne dass grosse Geschicklichkeit erfordernde Operationen, die das Schloesing'sche Verfahren so erschweren, nothwendig sind, ist folgender:

Fig. 18.



A ist ein Erlenmeyer'sches Kölbchen von ungefähr 250 *cc* Inhalt, in welches die salpetersäurehaltige Lösung gebracht wird, B ein schräg gestellter, unten runder Glaskolben mit möglichst langem Halse von ebenfalls 250—300 *cc* Inhalt, der bis ungefähr zur Hälfte mit Natronlauge gefüllt ist und den Zweck hat, die aus dem Entwickelungsgefäss mit übergehenden Salzsäuredämpfe zu absorbiren, C ein Erlenmeyer'sches Kölbchen von 750 *cc* Inhalt, welches etwas Wasser enthält und dazu dient, die gebildete Salpetersäure aufzunehmen, D endlich eine Peligot'sche Röhre, ebenfalls Wasser enthaltend, und zwar so viel, dass die äussere Luft abgesperrt ist, damit etwa aus C entweichende Salpetersäuredämpfe zurückgehalten werden. Die Röhre d ist nach unten etwas gebogen, so dass sie senkrecht in die Natronlauge

hineinreicht und zu einer Spitze ausgezogen, um zu verhindern, dass die Dämpfe in zu grossen Blasen durch die Natronlauge hindurchstreichen. Die Röhre e ist nach B zu schief abgeschliffen und muss so weit sein, dass das in derselben sich condensirende Wasser nicht Tropfen bilden kann, sondern zurückläuft; im anderen Falle wird das Wasser in die Vorlage C getrieben und könnte dabei leicht etwas Natronlauge mitreissen, wodurch die Bestimmung ungenau würde. Die Röhre f taucht in das in dem Gefässe C befindliche Wasser ein. Alles übrige ist aus der Zeichnung leicht verständlich.

Zur Ausführung der Bestimmung erhitzt man zunächst die Flüssigkeit in den Kolben A und B zum Kochen, um die darin befindliche Luft auszutreiben; während dieser Zeit ist der Quetschhahn b geschlossen, der Quetschhahn c geöffnet und die Verbindung der Röhre e und f gelöst, so dass die Wasserdämpfe durch die Röhre e entweichen können. Nach ungefähr 15—20 Minuten langem Kochen kann man sicher sein, dass aller Sauerstoff ausgetrieben ist, man verbindet nun die Röhren e und f mit einander, schliesst den Quetschhahn c, indem man gleichzeitig die Flamme bei B etwas verstärkt, um ein Zurücktreten des in der von jetzt an zu kühlenden Vorlage C befindlichen Wassers zu verhüten und öffnet den Quetschhahn b. Sobald aus der Röhre a Wasserdampf herausströmt, taucht man das Ende derselben in ein Spitzglas, in welchem sich 50 *cc* der nach der Schloesing'schen Vorschrift hergestellten Eisenchlorürlösung befinden. Man entfernt dann die Flamme bei A, wodurch in Folge der Bildung eines luftverdünnten Raumes innerhalb des Kolbens die Lösung in das Entwickelungsgefäss übersteigt, spült noch einigemal mit Wasser nach bis alle Eisenchlorürlösung aus der Röhre a entfernt ist, schliesst wieder den Quetschhahn b und erhitzt das Gefäss A von Neuem. Bei dieser Operation ist sorgfältig das Zutreten von Luft zu vermeiden, es gelingt dies dadurch am besten, dass man die Regulirung vermittelst Fingerdrucks ausübt. Nach Verlauf von einigen Minuten bräunt sich der Inhalt, womit der Beginn des Reductionsprocesses und der Stickstoffoxydentwickelung angezeigt wird; sobald man dies bemerkt, ersetzt man bei c den Quetschhahnverschluss durch den Druck der Finger und beobachtet durch zeitweise Verminderung desselben, ob die Flüssigkeit in der Röhre d noch das Bestreben zeigt nach A überzusteigen oder ob sich ein Druck nach B geltend macht; ist letzteres der Fall, so öffnet man die Röhre ganz. Hierbei ist jedoch vorsichtig zu verfahren und es empfiehlt sich, etwas

Druck in dem Gefäss A entstehen zu lassen, weil sonst leicht ein Zurücksteigen von C aus stattfindet, wodurch die Bestimmung unbrauchbar würde. Man regulirt die Flammen so, dass die Flüssigkeit in beiden Gefässen nicht zu heftig kocht, aber auch Zurücktreten des Wassers aus der Vorlage C nicht möglich ist und treibt auf diese Weise das gebildete Stickstoffoxydgas aus. Dasselbe wird durch die Natronlauge im Kolben B von der Salzsäure befreit und gelangt dann in die durch Wasser stets kühl gehaltene Vorlage C, wo dasselbe durch den darin befindlichen Sauerstoff der atmosphärischen Luft unter Mitwirkung der Wasserdämpfe zu Salpetersäure oxydirt wird. Bei der gegebenen Grösse des Kolbens reicht der darin vorhandene Sauerstoff vollständig zur Oxydation des aus einem halben Gramm Chilisalpeter entstehenden Stickoxydgases aus. Die gebildete Salpetersäure löst sich in dem Wasser der Vorlage C auf und nur bei etwas stürmischer Entwickelung oder unzureichender Kühlung tritt zuweilen eine geringe Menge Salpetersäure in die Peligot'sche Röhre über. Nach Verlauf von ungefähr einer Stunde trennt man noch während des Kochens der Flüssigkeiten in den Kolben A und B die Gummiverbindung von e und f und titrirt darauf die in C und D enthaltene Salpetersäure vermittelst ziemlich verdünnter Natronlauge (wir benutzen etwa $^1/_4$ Normallauge).

Zur Erzielung genauer Resultate sind namentlich folgende Vorsichtsmaassregeln zu beobachten. Es ist darauf zu sehen, dass aus den Kolben A und B der Sauerstoff vollständig ausgetrieben wird, sowie dass während des Einlassens der Eisenchlorürlösung kein Sauerstoff mit in das Entwickelungsgefäss eintritt, auch muss die Glasröhre gut mit Wasser ausgespült werden, damit keine Eisenchlorürlösung zurückbleibt, da sonst von derselben Stickstoffoxydgas absorbirt wird. Ferner muss die Röhre e so weit sein, dass das sich in derselben verdichtende Wasser in den Kolben B zurückläuft, zu welchem Behufe es auch zweckmässig ist, dieselbe sich etwas nach B neigen zu lassen; auch auf das vollständige Austreiben des Stickstoffoxydgases hat man zu achten, sowie darauf, dass die Entwickelung desselben nicht zu stürmisch vor sich geht. Endlich ist die Vorlage C während der Operation gut zu kühlen und zwar muss dies auch schon vor der Einleitung des Stickstoffoxydgases geschehen; versäumt man letzteres, zu kann durch die sich entwickelnden Wasserdämpfe leicht ein grösserer Theil des Sauerstoffs aus dem Kolben ausgetrieben werden, so dass die zurückbleibende Menge nicht mehr zur Oxydation des Stickstoffoxydgases ausreicht.

Die Bestimmung nimmt ungefähr einen Zeitraum von $1^1/_2$ Stunden in Anspruch. Mit grösserer Aufmerksamkeit ist jedoch die Ausführung nur zu überwachen von dem Moment der Einleitung der Eisenchlorürlösung bis zum Beginn der Stickstoffoxydentwickelung, alsdann kann man den Apparat, sobald die Flammen regulirt sind und die Entwickelung gleichmässig verläuft, ruhig sich selbst überlassen und hat nur für eine ausreichende Kühlung der Vorlage C Sorge zu tragen.

Die Resultate sind sehr genau.

20 *g* reinen getrockneten Kalisalpeters wurden in 1 *l* destillirten Wassers gelöst und 25 *cc* der Lösung, entsprechend 0,5 *g* salpetersaurem Kali, zur Bestimmung verwendet. In 12 auf einander folgenden Bestimmungen wurden erhalten:

1.	0,4949 *g*	salpetersaures	Kali	= 13,72	%	Stickstoff
2.	0,4970 «	«	«	= 13,79	«	«
3.	0,4970 «	«	«	= 13,79	«	«
4.	0,4970 «	«	«	= 13,79	«	«
5.	0,4970 «	«	«	= 13,79	«	«
6.	0,4999 «	«	«	= 13,86	«	«
7.	0,5021 «	«	«	= 13,93	«	«
8.	0,4970 «	«	«	= 13,79	«	«
9.	0,4970 «	«	«	= 13,79	«	«
10.	0,4999 «	«	«	= 13,86	«	«
11.	0,4985 «	«	«	= 13,83	«	«
12.	0,4970 «	«	«	= 13,79	«	«

Um festzustellen, in wie weit auch bei geringeren Mengen Salpetersäure die Methode genaue Resultate liefert, wurde der Stickstoffgehalt in kleinen Mengen obiger Lösung bestimmt. Wir erhielten

								Stickstoff
bei Verwendung	von	0,2 *g*	salpetersaurem	Kali	0,193 *g*	=	13,36	%
					0,196 «	=	13,59	«
					0,196 «	=	13,59	«
«	«	« 0,1 «	«	«	0,093 «	=	12,83	«
					0,095 «	=	13,21	«
					0,095 «	=	13,21	«
«	«	« 0,05 «	«	«	0,046 «	=	12,83	«
					0,045 «	=	12,46	«
					0,046 «	=	12,83	«

Bei geringen Mengen Salpetersäure ist demnach die Bestimmung weniger genau; man kann ja aber, soweit es sich um salpetersäurereiche Substanzen handelt, die darin liegende Fehlerquelle umgehen, wenn man die Substanzen in solchen Mengen wählt, dass die darin enthaltene Salpetersäure ungefähr 0,25 *g* beträgt, während bei salpetersäurearmen Stoffen die Verluste nicht von Belang sind und im procentischen Ausdruck kaum zur Geltung kommen.

Ausserdem wurde der Stickstoffgehalt in zwei Chilisalpeterproben festgestellt, und zwar in solchen für sich, als auch in Gemengen mit schwefelsaurem Ammoniak, Superphosphat und amidartigen Verbindungen.

Der eine Chilisalpeter ergab in 2 Bestimmungen 16,11 % und 16,18 % Stickstoff, der andere 15,74 % und 15,81 %.

Von dem Chilisalpeter I wurden 0,5 *g* mit 0,5 *g* schwefelsaurem Ammoniak gemischt, es wurden für den Salpetersäure-Stickstoff erhalten in 2 Bestimmungen 16,18 % und 16,18 %. Dann wurde derselbe Chilisalpeter mit Superphosphat versetzt, 20 *g* des Gemisches auf ein Liter gebracht und in 50 *cc* der Lösung die Salpetersäurebestimmung ausgeführt, wobei, um bei dem erstmaligen Kochen ein Austreiben der Salpetersäure durch freie Phosphorsäure zu verhüten, die Lösung schwach alkalisch gemacht wurde. Bei einem Gemisch von 60 Theilen Chilisalpeter und 40 Theilen Superphosphat wurden erhalten 9,82 % und 9,87 % statt 9,71 % Stickstoff; bei einem Gemisch von 30 Theilen Chilisalpeter und 70 Theilen Superphosphat 4,91 % und 4,87 % statt 4,85 % Stickstoff.

Endlich ergaben 0,5 *g* Chilisalpeter II mit 0,25 *g* Asparagin gemengt 15,81 % und 15,81 % Stickstoff, sowie mit 0,25 *g* Guanin gemengt 15,74 % und 15,74 % Stickstoff.

Versuchsstation Posen, im November 1883.

Zur quantitativen Bestimmung des Quarzes in Gesteinen und Bodenarten.

Von

J. Hazard.

Die in Folgendem beschriebene Methode der Trennung des Quarzes von einem Theile der gesteinsbildenden Silicate beruht auf der Zerlegbarkeit der letzteren, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure einem hohen Druck ausgesetzt werden. Um diese Thatsache festzustellen, wurden sämmtliche hier in Frage kommenden Silicate mit Ausnahme derjenigen, deren vollständige Aufschliessbarkeit durch Säuren schon bekannt ist, auf ihr Verhalten gegen dieses Lösungsmittel geprüft. Aus den angestellten Versuchen geht hervor, dass Muscovit, Biotit, Granat, Turmalin, Talk, Hornblende, Hypersthen, Diallag und Pyroxen (siehe Schluss dieser Arbeit) vollständig aufgeschlossen werden, dass hingegen von den Feldspathen nur Anorthit und Labrador aufgeschlossen werden, während Orthoklas, Albit und Oligoklas unzersetzt zurückbleiben. Da bisher keine Methode gefunden worden ist die letzteren Feldspathe zu zerlegen ohne den Quarz zugleich anzugreifen, so habe ich mich bei mehreren im Knop'schen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführten Diluviallehm-Analysen, die theilweise in den Erläuterungen zu den Sectionen Leipzig und Zwenkau der geologischen Specialkarte des Königreichs Sachsen enthalten sind, der folgenden indirecten Bestimmung des Quarzes bedient:

Um den Quarz neben Orthoklas und Albit quantitativ zu bestimmen, machte ich die Bestimmung der Kieselsäure und der Thonerde, berechnete für die letztere die dem Orthoklas und dem Albit gehörige Kieselsäure*), welche ich von der gesammten Kieselsäure in Abzug brachte. Der Rest ergibt die dem Quarz zugehörige Kieselsäure. Auch die Gegenwart der nicht aufschliessbaren Kalknatronfeldspathe bringt keinen erheblichen Fehler bei der Bestimmung hervor. Es wurde dann zunächst, der Tschermak'schen Theorie entsprechend, die zur Constitution des Anorthites erforderliche Thonerde aus dem gefundenen Kalk nach dem Verhältniss von 1 Kalk : 1,83214 Thonerde berechnet und von der gesammten Thonerde in Abzug gebracht, ferner für die

*) Nach dem Verhältniss zwischen Thonerde und Kieselsäure, das für beide Mineralien 1 : 3,50878 ist.

erstere Thonerdemenge die vom Anorthit geforderte (1 Thonerde : 1,16959 Kieselsäure) und für die übrige Thonerde die zur Zusammensetzung des Orthoklas und des Albit erforderliche Kieselsäure berechnet und beide Kieselsäuremengen zusammen von der gesammten Kieselsäure in Abzug gebracht; der Rest ergibt die gesuchte Quantität des Quarzes.

Die Ausführung der Analyse erfordert die strenge Beachtung gewisser Regeln, indem einerseits die vollständige Aufschliessung mehrerer Silicate ein äusserst sorgfältiges Pulvern derselben voraussetzt und andererseits ein unvorsichtiges Auswaschen des feinen Pulvers eine Trübung des Filtrats verursachen kann. Der empfehlenswerthe Gang des Verfahrens ist folgender: Das Gesteinspulver wird mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser in einer Glasröhre eingeschmolzen und 6 Stunden lang in einem Luftbade der Temperatur von 250° C. ausgesetzt. Nach dem Oeffnen des Rohres wird dessen Inhalt in eine Schale ausgespült, nöthigenfalls werden die an den Glaswandungen haftenden Theile vermittelst eines mit kurzem Kautschukschlauche versehenen Glasstabes entfernt und die Säure vor dem Abfiltriren gehörig verdünnt. Nachdem der Rückstand oberflächlich ausgewaschen worden ist, wird das Filter nebst seinem Inhalt in mässig verdünnte Kalilauge gebracht und eine Stunde lang auf dem Wasserbade digerirt, die Lösung abermals mit Wasser verdünnt, abfiltrirt, anfangs mit verdünnter heisser Kalilauge und dann mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Das wohl getrocknete Filter wird mit seinem Inhalt im Platintiegel eingeäschert, das Pulver mit Soda aufgeschlossen und die Kieselsäure, die Thonerde und der Kalk in der üblichen Weise bestimmt.

Folgende Mineralien wurden zu den Vorversuchen angewandt und vollständig aufgeschlossen:

Muscovit: von Leubsdorf bei Schellenberg in Sachsen — von Pobershau bei Marienberg — aus den Granitgängen von Wolkenburg;

Biotit: Oberwiesenthal (aus Phonolith) — Lauterbach bei Marienberg (aus Gneiss) — Eibenstock (aus Granit);

Granat: aus einem skandinavischen Gneiss — aus dem Zillerthale in Tirol — Arendal in Norwegen — aus Breitenbrunn bei Schwarzenberg;

Turmalin: schwarzer und rother von Wolkenburg — aus Schweden — aus dem Eibenstocker Granit;

Talk: von Zöptau in Mähren — aus dem Zillerthale;

Labrador: von der Labradorküste — von Finnland;

Hornblende: von Schmiedeberg bei Weipert (aus Phonolith) — Tremolit von Val Tremola — gemeiner Asbest — von Oedegaarden bei Bamle in Norwegen — Nordböhmen (aus Basalt);

Hypersthen: von der St. Paulinsel;

Diallag: von Rosswein — Volpersdorf bei Neurode in Schlesien;

Pyroxen: Augit von Nordböhmen — vom Wolfsberg bei Karlsbad — von Borestau bei Teplitz (sämmtlich aus Basalt) — Fassait aus dem Fassathale — Diopsid vom Rothenkopf im Zillerthale.

Dahingegen blieb der Salit von Sala in Norwegen vollkommen unzersetzt zurück.

Ueber das Verhalten einiger Amidosäuren zu Kali- und Barytlauge, sowie zu Magnesia.

Von

E. Bosshard.

Nach allen Angaben, die in den Handbüchern zu finden sind, werden Amidosäuren wie Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leucin und Tyrosin durch Kochen mit Alkalien und alkalischen Erden nicht zersetzt. Im Widerspruche hierzu sind in der neuesten Zeit Angaben gemacht worden, dass Calcium- und Baryumhydroxyd, sowie Magnesia in wässerigen Flüssigkeiten eine Einwirkung auf Amidosäuren auszuüben vermögen.

Nach J. W. Mallet*) soll Leucin, ebenso Tyrosin beim Erwärmen mit Magnesia und Wasser schon bei 50° Ammoniakreaction geben. B. Schulze**) gibt an, dass Asparagin beim Kochen mit einem Ueberschuss von Kalk- oder Barythydrat mehr als 50 % seines gesammten Gehaltes an Stickstoff in Form von Ammoniak abgebe, dass dabei überhaupt die Ammoniakentwickelung zunächst nicht aufhöre, weil allmählich auch die Asparaginsäure unter Bildung von Aepfelsäure zersetzt werde, welche Zersetzung mit Barytlauge nach 100stündigem Erhitzen eine vollständige sein könne. Der Genannte knüpft hieran die, jedoch nicht experimentell geprüfte Vermuthung, dass auch andere Amidosäuren auf gleiche Weise in die entsprechenden Oxysäuren übergeführt werden.

*) Chemiker-Zeitung **7**, Nr. 56 p. 888.

) Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen, **29, 235.

Nun hat P. Schützenberger*) bei mehrtägigem Erhitzen von Eiweissstoffen mit überschüssigem Barytwasser im hermetisch geschlossenen Gefäss bis auf 200° neben Ammoniak und Amidosäuren keine anderen organischen Säuren erhalten als Oxalsäure, Essigsäure und Spuren von Milchsäure, Bernsteinsäure und Ameisensäure. Diese Angaben Schützenberger's sind unvereinbar mit den Schlussfolgerungen, welche B. Schulze aus seinen Versuchen gezogen hat; denn wenn eine Einwirkung von Barytwasser auf Amidosäuren stattfindet, so müsste dieselbe unter den von Schützenberger gewählten Versuchsbedingungen in sehr starker Weise eintreten.

Da die Frage, ob Amidosäuren der Einwirkung von Alkalien widerstehen oder nicht, für manche analytische Operationen von Wichtigkeit ist, so habe ich auf Anregung von Prof. E. Schulze dieselbe einer Prüfung unterworfen. Ich verwendete Asparaginsäure, Glutaminsäure, Leucin und Tyrosin. Sämmtliche für die Versuche benutzten Präparate waren durch wiederholtes Umkrystallisiren, theilweise auch durch Ueberführen in das entsprechende Kupfersalz und Wiederabscheidung aus demselben durch Schwefelwasserstoff, gereinigt und gaben in alkalischer Lösung mit Nessler'schem Reagens keine Ammoniakreaction. Dieselben wurden in wässriger Lösung mit dem betreffenden Alkali in dem von mir beschriebenen Apparat zur Ammoniakbestimmung**) unter Vorlage titrirter Schwefelsäure erhitzt und sodann das eventuell gebildete Ammoniak durch Zurücktitriren der ungesättigt gebliebenen Schwefelsäure mittelst Barytlauge bestimmt. Da während der Operation die vorgelegte Säure durch das überdestillirte Wasser stark verdünnt wird, die Verdünnung aber das Eintreten der Endreaction etwas verzögert, so wurde auch bei der Titrirung der reinen Schwefelsäure die entsprechende Menge Wasser zugegeben, so dass die Titrirung vor und nach dem Versuch unter gleichen Umständen erfolgte. Es ist anzunehmen, dass die Titrirungen bis auf mindestens 0,1 *cc* genau sind. 0,1 *cc* der von mir verwendeten Barytlauge entspricht aber 0,000399 *g* Stickstoff. Die Titerstellung der Säure geschah mittelst reiner Soda.

Nach B. Schulze's Annahmen müssten reine Amidosäuren beim Erhitzen ihrer Lösungen mit Kalilauge oder Barytwasser unter Ammoniakentwickelung langsam zersetzt werden. Ich vermochte jedoch keine

*) Mémoire sur les matières albuminoïdes, Annales de Chimie et de Physique [5. série] **16**, 289.

) Diese Zeitschrift **22, 329.

titrimetrisch nachweisbaren Ammoniakmengen zu erhalten, wie aus den folgenden, in angegebener Weise angestellten Versuchen hervorgeht:

Nr.	Angewendet. g	Erhitzt mit	Zeitdauer des Erhitzens. Stunden.	Gefunden NH_3 = cc Barytl.
1	0,4 Asparaginsäure .	Barytwasser	2	0
2	0,5 Asparaginsäure .	100 g H_2O, 50 g kryst. $Ba(OH)_2$	4	0
3	0,4 Glutaminsäure .	Kalilauge verd. 1 : 3	2	0
4	0,4 Tyrosin . . .		1	0
5	0,4 Leucin		1	0

Um zu prüfen, ob etwa bei längerer Dauer des Erhitzens nachweisbare Ammoniakmengen sich bilden, wurden noch zwei Versuche mit Asparaginsäure in folgender Weise ausgeführt. Das Kochgefäss war mit einem Rückflusskühler versehen, an dessen oberem Ende sich die Vorlage mit der titrirten Säure befand. Wie in den übrigen Versuchen wurde ein Luftstrom durch den Apparat gesaugt um das etwa gebildete Ammoniak in die Säure überzuleiten. Bei dem einen der Versuche wurde nach 8 stündigem Erhitzen von 0,5 *g* Asparaginsäure mit 50 *g* krystallisirtem Barythydrat in circa 100 *cc* Wasser der Kühler geneigt und die Flüssigkeit bis auf einen geringen Rest überdestillirt. Beim anderen Versuch wurden 0,5 *g* Asparaginsäure mit verdünnter Kalilauge 17 Stunden lang erhitzt und dann titrirt ohne abzudestilliren. Jedoch ward auch bei diesen Versuchen die ganze Säurequantität wiedergefunden; es war also keine messbare Menge Ammoniak gebildet worden.

Das beim Erhitzen von Asparaginsäure mit Barythydrat erhaltene Destillat gab mit Nessler'schem Reagens schwache Gelbfärbung. Es ist aber fraglich, ob man daraus den Schluss ziehen darf, dass aus der Asparaginsäure Spuren von Ammoniak abgespalten worden sind. Nach Leeds*) erhält man bei Destillation von ammoniakfreiem Wasser aus einem mit Kautschukstopfen versehenen Gefäss nach einiger Zeit im Destillat Spuren von Ammoniak, durch Nessler'sches Reagens nachweisbar. Aehnliches habe auch ich beobachtet. Es können dem-

*) Diese Zeitschrift **18**, 428.

nach solche Versuche nur bei Einhaltung ganz besonderer Vorsichtsmassregeln ein entscheidendes Resultat geben.

Einige weitere Versuche stellte ich mit Asparagin an, in ähnlicher Weise wie diejenigen mit Amidosäuren. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Nr.	Angewendet		Erhitzt mit	Zeit.	Gefunden		
	g	= g N (halbe N Menge.)		(Stunden.)	cc*) Barytlauge.	= g N	= % des Gesammt N
8	Asparagin 0,2 (kryst.)	0,018666	KOH verd. 1 : 3	1	4,7	0,018790	50,33
9	Asparagin 0,4	0,037333	15 g Barythydrat	1	9,35	0,037381	50,06
10	« 0,5	0,046666	KOH 1 : 10	$1^1/_2$	11,7	0,046776	50,1
11	« 3,0	0,279999	KOH 1 : 3	2	70,05	0,280059	50,01

Es war also auch hier nur die Abspaltung einer der Hälfte des gesammten Stickstoffgehaltes entsprechenden Ammoniakmenge zu constatiren, oder es war doch wenigstens der Ueberschuss so gering, dass derselbe vollständig in die Fehlergrenze der Bestimmungsmethode hineinfällt. So ist z. B. bei Versuch Nr. 8 der vorstehenden Tabelle, welcher das relativ grösste Plus von 0,33 % zeigt, die demselben entsprechende Quantität Stickstoff 0,000124 *g*, was nur 0,033 *cc* der zur Titration verwendeten Barytlauge entspricht.

Da es wahrscheinlicher ist, dass bei derartigen Bestimmungen die Resultate ein wenig zu niedrig, als dass sie zu hoch ausfallen, so könnte man in der That denken, dass hier eine sehr geringe Menge Stickstoff aus Asparaginsäure frei gemacht worden wäre, doch ist dieser Schluss kein sicherer. Auch ist zu bemerken, dass bei allen diesen Versuchen nach der ersten Destillation ein bis zweimal eine neue Quantität titrirter Säure vorgelegt und dass dann weiter destillirt wurde ohne dass dabei eine durch Titration messbare Quantität Ammoniak gefunden werden konnte.

Ganz andere Resultate erhält man, wie zu erwarten stand, bei Anwendung sehr concentriter Kalilauge, welche während der Dauer

*) Titer der Barytlauge: 1 *cc* = 0,003998 *g* N.

der Destillation infolge des Abdestillirens von Wasser in schmelzendes Kali übergeht, oder sich doch diesem Zustande nähert. Unter diesen Bedingungen zerfallen nämlich auch die Amidosäuren und es ist nicht zu bezweifeln, dass bei genügend langer Einwirkung die gesammte Stickstoffmenge aus denselben als Ammoniak frei gemacht wird. W. Bettel*) hat auf diese Wirkung des schmelzenden Kalis eine von H. Bungener und L. Fries**) verbesserte Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen überhaupt gegründet.

Aus dem Asparagin wird zuerst auch nur die halbe Stickstoffmenge abgespalten, bei längerer Dauer des Versuches aber zerfällt auch die zurückbleibende Asparaginsäure, indem die Kalilauge infolge des durch die Destillation verminderten Wassergehaltes concentrirter wird.

Nr.	Angewendet		Dauer des Erhitzens (Stunden.)	Gefunden		
	g	$= g$ N (Gesammtmenge.)		cc Barytlauge.	$= g$ N.	= % des Gesammt N
12***)	1,0 Asparagin, kryst.	0,186666	1	23,3	0,093153	49,9
			weitere 2	20,11	0,080399	43,0
13	0,5 « «	0,093333	1	11,7	0,046776	50,1
			weitere 3	11,7	0,046776	50,1
14	0,5 Asparaginsäure	0,052631	$1^1/_2$	13,0	0,051974	98,7
15 †)	0,5 Leucin (aus Caseïn)	0,053435	1	3,1	0,012394	23,1

Einige weitere Versuche sollten die Einwirkung von Magnesia auf Leucin und Tyrosin feststellen (Mallet). Auch diese gaben ein negatives Resultat, indem wenigstens keine durch Titration bestimmbaren Ammoniakmengen gebildet wurden. Die Möglichkeit, dass durch Nessler'sches Reagens nachweisbare Spuren von Ammoniak dabei doch abgespalten wurden, ist dadurch nicht ausgeschlossen. Falls aber ein Leucin- oder Tyrosin-Präparat solche liefert, so muss man doch, im Hinblick auf die bekannte Widerstandsfähigkeit dieser Stoffe gegen Alkalien, fragen, ob nicht etwaige Verunreinigungen es sind, welche

*) Chemical News 1883, Januar.

**) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1883, Nr. 2, pag. 39.

***) Der Apparat wurde mehrmals geöffnet, wobei Verluste entstanden, daher nicht die gesammte Ammoniakmenge im Resultate erscheint.

†) Leucin widersteht also der Einwirkung länger.

zum Auftreten des Ammoniaks Veranlassung geben. Hierfür spricht auch der Umstand, dass bei einem Präparate von Leucin (aus Caseïn) bei der ersten Destillation eine geringe Menge (1,4 % des Stickstoffs) Ammoniak gefunden wurde, während sich dagegen bei weiterem Destilliren unter Zusatz von noch mehr Magnesia kein Ammoniak mehr erhalten liess, ferner dass sehr sorgfältig gereinigte Präparate auch bei erstmaligem Erhitzen mit Magnesia kein Ammoniak gaben.

Die Frage, ob die genannten Amidosäuren der Einwirkung von verdünnten Alkalien oder von alkalischen Erden ganz vollständig widerstehen, ist vielleicht durch die angeführten Versuche nicht als definitiv entschieden zu betrachten; so viel aber steht fest, dass wenn eine Zersetzung überhaupt stattfindet, dieselbe eine so geringe ist, dass sie bei den gewöhnlichen analytischen Operationen gänzlich ausser Betracht fällt.

Agriculturchem. Laboratorium des Polytechnicums in Zürich, im December 1883.

Nachschrift. Im Hinblick auf die vor Kurzem von U. Kreusler und O. Henzold (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17**, 34) mitgetheilten Beobachtungen erwähne ich, dass bei Destillation von Wasser in dem von mir benutzten Apparate ein Destillat erhalten wurde, welches sich bei der Prüfung mit Phenolphtaleïn als nicht alkalisch erwies; dass ferner die in einem zweiten derartigen Versuche vorgelegte titrirte Säure bei der nachfolgenden Titration vollständig frei wiedergefunden wurde.

Ueber den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung des Arsens, Schwefels, Phosphors, sowie einiger in geringer Menge im gediegenen Kupfer des Handels vorkommenden Metalle.

Von

O. Kuhn.

In dieser Zeitschrift **21**, 516 wurde ein Aufsatz des Herrn Dr. Jul. Löwe unter obiger Ueberschrift veröffentlicht, zu welchem ich mir einige Bemerkungen erlauben möchte.

Auf S. 517 (Anmerkung) gibt der Herr Verfasser an: »Bei Gegenwart von Schwefel (oder einer Sauerstoffverbindung desselben) nebst Blei in dem Kupfer wird ein Theil des in Salpetersäure unlöslichen Niederschlages aus schwefelsaurem Blei bestehen etc.« Dies kann jedoch nur dann eintreten, wenn eine recht erhebliche Menge Blei sowohl als Schwefel in dem untersuchten Kupfer vorhanden ist. Auch dann wird stets nur ein Theil des gebildeten Bleisulfates in den Niederschlag eingehen, während der Rest in Lösung bleibt und nur durch Zusatz von

Alkohol gefällt werden kann. Die meisten raffinirten Kupfersorten des Handels, welche wirklich Blei enthalten, geben selbst auf directen Zusatz von Schwefelsäure keinen Niederschlag, sondern erst, wenn ausserdem noch Alkohol zugesetzt wird.

Dasselbe gilt für die auf S. 519 beschriebene Fällung der Hauptmenge des Bleis, bei welcher ebenfalls ein Zusatz von Alkohol und Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol und Schwefelsäure haltendem Wasser unerlässlich erscheint.

Die Abscheidung des Arsens (nach der auf S. 520 beschriebenen Methode: Ausfällung der ammoniakalisch gemachten Kupferlösung mittelst Magnesiamischung) gibt zu niedrige Resultate und bei geringem Arsengehalt bleibt die Fällung ganz aus, so dass die Anwesenheit des Arsens ganz übersehen werden kann. Um 15—18 *g* Kupfer in ammoniakalischer Lösung zu halten, muss eine beträchtliche Menge Wasser zugesetzt werden und in dem so entstandenen Flüssigkeitsvolum (wenigstens $1^1/_2$ Liter) bleibt eine erhebliche Menge arsensaure Ammoniak-Magnesia aufgelöst. Selbst ein Zusatz von Alkohol führt diesen Uebelstand zwar auf ein geringes Maass zurück, beseitigt ihn aber keineswegs.

Die Abscheidung des Phosphors aus der ammoniakalischen Kupferlösung leidet an demselben Fehler, welcher jedoch in diesem Falle weit geringer ist, da phosphorsaure Ammoniak-Magnesia weniger leicht löslich ist in ammoniakalischem Wasser als die entsprechende Arsenverbindung.

Die Trennung des Kupfers von Zink, Nickel und Kobalt leidet an demselben Uebelstande, den der Herr Verfasser selbst bei der Trennung von Arsen mittelst Schwefelkaliums hervorhebt. Wenn zur Analyse 15 bis 18 *g* Kupfer verwendet werden, und dies ist bei der geringen Menge der in Betracht kommenden fremden Metalle etc. wohl nicht zu umgehen, so ist der durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag von Schwefelkupfer sehr voluminös, und das gründliche Auswaschen desselben dürfte nicht allzu leicht sein, zumal wenn man die leichte Oxydirbarkeit des gefällten Schwefelkupfers in Betracht zieht.

Mit Rücksicht auf die erwähnten Fehlerquellen erlaube ich mir, hier ein Verfahren zu empfehlen, welches ich seit längerer Zeit anwende und welches mir in manchen Beziehungen vor der Methode des Herrn Löwe den Vorzug zu verdienen scheint.

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wird ein kleiner Theil des zu untersuchenden Kupfers (etwa 0,5—0,8 *g*) für sich in Salpetersäure ge-

löst und nach der bekannten Methode von **Volhard** mit Rhodankalium titrirt. Die Bestimmung von Silber, Blei, Wismuth (Eisen und Mangan) wird in einer gesonderten Menge der Kupferprobe (15—18 *g*), die von Arsen, Phosphor, Schwefel, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan in einer dritten eben so grossen Menge Kupfer (15—18 *g*) vorgenommen.

Die beiden letzteren Proben werden demnach getrennt in Salpetersäure gelöst, zur Trockniss abgedampft, um etwaiges Zinnoxyd etc. unlöslich zu machen, und der Rückstand unter Zusatz von einer eben genügenden Menge Salpetersäure in Wasser aufgelöst. Bleibt hierbei ein Rückstand, so wird derselbe abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und in bekannter Weise auf seine Zusammensetzung geprüft (Antimon, Zinn, Silicium, Phosphor, Arsen und etwa Bleisulfat, letzteres jedoch, wie oben gesagt, nur dann, wenn erhebliche Mengen von Blei und Schwefel zugegen sind). Es ist zu beachten, dass, wenn das Kupfer gleichzeitig Eisen neben Zinn enthält, das Zinnoxyd **stets** durch Eisenoxyd gelb gefärbt erscheint, von welchem es nicht durch Auskochen mit Säuren befreit werden kann. Es ist deshalb nöthig, beide durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel zu trennen.

Die Lösung der einen Portion von 15—18 *g* Kupfer wird nun mit Salzsäure zur Abscheidung des Silbers versetzt, das Filtat mit Schwefelsäure und Alkohol zur Fällung von schwefelsaurem Blei, welches abfiltrirt und mit Schwefelsäure und Alkohol haltendem Wasser ausgewaschen wird. Bis zu diesem Stadium der Analyse ist darauf zu achten, dass stets eine genügende Menge Säure in der Lösung vorhanden ist, um eine Ausscheidung etwa vorhandenen Wismuths durch die Waschwasser zu verhüten.

Das Filtrat vom schwefelsauren Blei wird nach der Methode des Herrn **Löwe** mit Ammoniak übersättigt, wobei Wismuth- und Eisenoxyd sich abscheiden, welche nach bekannten Methoden getrennt werden. Wenn jedoch das Kupfer neben Eisen noch verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Phosphor (oder Arsen) enthält, so ist die Fällung des Eisenoxyds stets unvollständig. Der Niederschlag enthält Eisenoxyd und Phosphorsäure (respective Arsensäure), während gleichzeitig die Lösung ebenfalls beide enthält. Dies gibt sich sofort zu erkennen, wenn man das von dem Ausgeschiedenen getrennte Filtrat mit Magnesiamischung versetzt: der entstehende Niederschlag von phosphorsaurer (respective arsensaurer) Ammoniak-Magnesia ist durch gleichzeitig sich ausscheidendes Eisenoxyd mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt. Man erhält also

bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen und Phosphor (respective Arsen) beide in zwei getrennten Niederschlägen, weshalb es in diesem Falle vorzuziehen ist, auch die Bestimmung des Eisens in der zweiten Portion von 15—18 *g* Kupfer vorzunehmen.

Aus der Lösung dieser zweiten Portion wird zunächst durch salpetersauren Baryt die von einem Gehalt an Schwefel herrührende Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat mit einer solchen Menge Schwefelsäure zur Trockniss abgedampft, dass alle Metalloxyde an diese Säure gebunden sind. Der Verdampfungsrückstand wird in Wasser aufgelöst, mit so viel kohlensaurem Natron versetzt, dass eben ein bleibender Niederschlag entsteht, mit schwefliger Säure bis nahe zum Sieden erhitzt und durch Rhodankalium in möglichst geringem Ueberschuss alles Kupfer als Rhodanür gefällt. Nach völligem Erkalten wird die Flüssigkeit nebst dem ganzen Niederschlag in einen Kolben von 500 *cc* Inhalt gespült, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und kräftig durchgeschüttelt, nachdem noch so viel Wasser zugefügt ist, als dem Volum des gefällten Kupferrhodanürs entspricht. Frisch gefälltes Kupferrhodanür hat ein specifisches Gewicht von etwa 3,16, woraus sich das Volumen des Niederschlages hinreichend genau berechnen lässt (10 *g* Kupfer ergeben 19,16 *g* Kupferrhodanür $= \frac{19,16}{3,16} = 6,06$ *cc*).

Von dem Inhalte des 500 *cc*-Kolbens werden nun durch ein trocknes Faltenfilter 400 *cc* abfiltrirt und auf ein geringeres Volumen abgedampft, darauf so lange mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure weiter erhitzt, bis alles überschüssige Rhodankalium zersetzt und die aus dieser Zersetzung hervorgegangene Cyanwasserstoffsäure verjagt ist. Die so eingeengte Flüssigkeit wird mit schwefliger Säure gekocht, letztere verjagt und in die warme Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur völligen Abscheidung des vorhandenen Arsens eingeleitet. Der Arsengehalt des abgeschiedenen Schwefelarsens wird nach einer der bekannten Methoden festgestellt. Als Beweis, dass diese Methode, das Arsen abzuscheiden, der von Herrn Löwe vorgeschlagenen vorzuziehen ist, möge erwähnt werden, dass in einer Kupferlösung, aus welcher das Arsen durch Ammoniak, Magnesiamischung und Alkohol gefällt war, auf die oben angegebene Weise noch Arsen in wägbarer Menge abgeschieden werden konnte.

Aus der von Arsen befreiten Lösung werden durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und

Mangan als Schwefelmetalle gefällt und nach bekannten Methoden getrennt und bestimmt. In dem Filtrat wird das Schwefelammonium durch Salzsäure zersetzt und etwa vorhandener Phosphor durch Ammoniak und Magnesiamischung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Wegen der grossen Menge von Kalisalzen in der Lösung, aus welcher die Phosphorsäure abgeschieden wird, enthält der Niederschlag stets Kali und muss daher in etwas Salzsäure gelöst und nochmals durch Ammoniak und einige Tropfen Magnesiamischung gefällt werden.

Donnaz, 31. Januar 1884.

Modificirter Kipp'scher Schwefelwasserstoffapparat.

Von

C. Reinhardt.

Gewiss sehr zahlreich sind die Constructionen von Apparaten zur Entwickelung des Wasserstoffsulfids. — Von diesen vielen Apparaten ist entschieden der Kipp'sche Apparat der eleganteste, nicht aber entspricht er den Anforderungen, welche man an einen solchen Apparat in Praxi zu stellen genöthigt ist. Für Vorlesungsversuche, also für mehr oder minder kürzere Entwickelungsdauer, ist der Kipp'sche Apparat sehr geeignet. Hat man hingegen öfter und längere Zeit Schwefelwasserstoff zu entwickeln, so machen sich beim Kipp'schen Apparat folgende Schattenseiten bemerkbar:

1. Die Neufüllung des Apparates mit Schwefeleisen lässt sich nur bewerkstelligen, wenn die Säure abgelassen, also der Apparat auseinander genommen wird.
2. Die abgestumpfte Säure kann nicht ohne Weiteres an Ort und Stelle abgelassen werden.
3. Steht der Apparat ausser Betrieb, so hat man nur zu häufig Gelegenheit zu beobachten, wie die Säure im oberen Behälter sinkt und in's Schwefeleisen emporsteigt, hier eine ganz minime aber doch stetige Gasentwicklung stattfindet, die sich durch den immerwährenden Schwefelwasserstoffgeruch kund gibt. Jedenfalls beruht dieses Vorkommniss auf Undichtigkeiten der Glasschliffe.
4. Hat man die Gasentwickelung beendigt, so entweicht durch den oberen Kugelaufsatz mitgerissenes Schwefelwasserstoffgas direct in's Arbeitslocal.

Diese Schattenseiten mögen genügen die Kipp'sche Construction in ihrer gewöhnlichen Form für Schwefelwasserstoffentwickelung aus den Laboratorien zu verdrängen.

Nachstehende Construction, als eine Modification des Kipp'schen Apparates, hat diese genannten Uebelstände nicht aufzuweisen und functionirt dieser Apparat wirklich vorzüglich, so dass er in verschiedenen Hüttenlaboratorien hiesiger Gegend eingeführt wird.

Lassen wir in aller Kürze die Beschreibung und Handhabung des durch Fig. 19 und 20 veranschaulichten Apparates folgen:

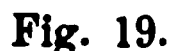
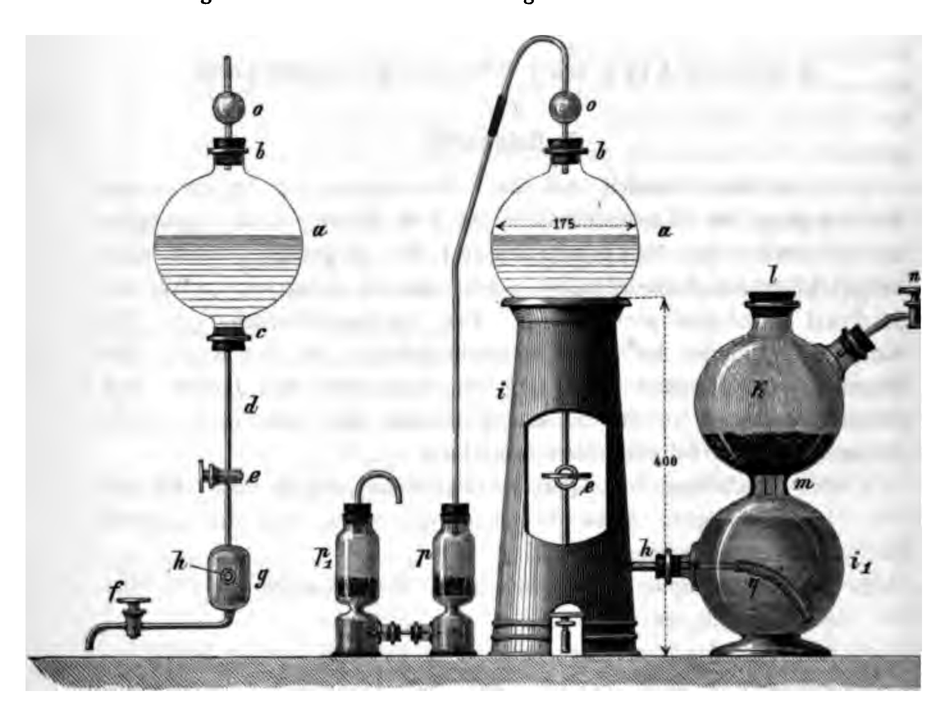


Fig. 19. Fig. 20.



Es ist a eine mit zwei Hälsen b und c versehene Glaskugel von circa 2 *l* Inhalt und dient zur Aufnahme der Säure. Durch c führt mittelst Gummistopfens das Verbindungsrohr d (von 8 *mm* lichter Weite), an welchem sich e ein Zulass-, f ein Ablasshahn, g ein Schlammsammler und h ein Zweigrohr befindet. i ist ein als Träger der Kugel a dienender Zinkblechconus, in welch' letzterem sich 3 Ausschnitte für das Zweigrohr h, sowie für die Regulirung der Glashähne e und f befinden.

Das Rohr h ist mit dem Säuregefäss i_1 mittelst Gummistopfens verbunden. k dient zur Aufnahme des Schwefeleisens, welches durch die mit Gummistopfen verschliessbare Oeffnung l leicht eingefüllt werden kann. m ist ein dreimal durchbohrter Gummistopfen. Durch den Hahn n entweicht das entwickelte Schwefelwasserstoffgas. In b sitzt ein Gummistopfen, durch welchen das Kugelrohr o führt, dieses ist mit dem Absorptionsapparat p und p_1 verbunden. Der untere Theil von p und p_1 ist mit Kalilauge gefüllt, während sich im oberen Theil eine Schicht Glaswolle und eine solche von Glasperlen befinden.

Die Handhabung des Apparates ist nun folgende: Nach beendigter Einfüllung von Schwefeleisen in k wird l luftdicht verschlossen. Man schiebt auf das Zweigrohr h den Gummistopfen, hierauf das Stück Gummischlauch q, steckt den Stopfen in i_1 fest und stülpt den Conus über das Rohr d, an welch' letzterem der Gummistopfen von c übergeschoben ist, setzt nun die Kugel a auf i und verbindet durch den vorderen Ausschnitt greifend d mit a. Bei geschlossenem Hahn e füllt man die Kugel mit einem Gemisch von 1 Volum roher Salzsäure und 1 Volum Wasser und befestigt das Kugelrohr auf a, worauf der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden kann. Oeffnet man Hahn e und n, so steigt die Säure nach k, die Entwickelung beginnt; schliesst man den Hahn n, so drückt das Gas die Säure nach a zurück, mitgerissener Schwefelwasserstoff muss die Kalilauge in p und p_1 passiren und wird unschädlich gemacht. Jetzt schliesst man auch den Hahn e, der Apparat ist ausser Betrieb, die Säure wird in a zurückgehalten.

Hat sich die Säure abgestumpft, so kann man dieselbe mit Leichtigkeit abzapfen, ohne den Apparat zu verrücken. Man öffnet einfach die Hähne e, n und f. Durch das Gummischlauchstück q wird auch in Folge der Heberwirkung die Säure in i_1 völlig abgezogen.*)

Actiengesellschaft Vulkan, Duisburg-Hochfeld.

---

*) Der Apparat kann in vorzüglich ausgeführter Form nach meinen Angaben bezogen werden durch die Firma: C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Apparate in Bonn.

Untersuchung einiger 1883er Moste auf Säure und Zucker.

(Briefliche Mittheilung)

von

Wilh. Schäfer.

Von der Ansicht ausgehend, dass zuverlässige Untersuchungen von Most auf Säure und Zucker ein Fingerzeig seien zur Beurtheilung von Weinen aus den betreffenden Jahrgängen, habe ich nachstehende Untersuchungen ausgeführt und zwar mit Mosten, die an der Kelter abgefasst wurden.

Die Säure wurde mittelst $^1/_{10}$ Normalnatronlösung bestimmt, unter Anwendung von Lackmustinctur als Indicator, und als Weinsäure in Rechnung gestellt.

Der Zucker wurde mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt. Zu diesem Behufe wurde der Most auf circa 80 Grad erwärmt zur Gerinnung der Eiweissstoffe, hierauf vollständig klar filtrirt, das eventuell verdampfte Wasser wieder ersetzt und in bekannter Weise mittelst Fehling'scher Lösung in dem verdünnten Most der Zucker bestimmt.

In 100 *cc*		Traubensorten.	Lage.	
Procent Säure.	Procent Zucker.			
1,25	16,36	Oestreicher	Thal	Alzeyer Gemarkung.
0,84	15,56	Riesling, Traminer	Thal	
0,85	21,24	ditto	Rottenthal	
0,77	18,89	Traminer, Kleinberger	ditto	
1,13	15,28	Riesling, Oestreicher	Hermannshöhe	
1.04	18,15	Traminer, Muscateller	Rottenthal	
1,26	13,68	Veltliner	Vorgemärk	
0,87	16,59	Oestreicher, Riesling	Odernheim.	
0,96	16,25	Kleinberger, Riesling	Eibesbüdesheim.	
0,83	15,38	Riesling, Oestreicher	ditto	
0,98	16,27	Oestreicher, Kleinberger	Schafhausen.	
0,82	15,83	Traminer, Riesling, Oestreicher	Wahlheim.	
0,79	18,37	Oestreicher, Traminer	Ensheim.	
0,92	16,98	ditto	ditto	
0,85	18,56	Burgunder, Riesling	Weinheim.	
0.97	19,11	Oestreicher, Kleinberger	Albig.	
1,02	17,24	Oestreicher	Eppelsheim.	

Alzey, Rheinhessen, im October 1883.

Aufforderung an Herrn Skalweit

von

Richard Kissling.

In dem von Skalweit redigirten »Repertorium der analytischen Chemie«*) findet sich folgende mit R. unterzeichnete Kritik**) meiner in dieser Zeitschrift zum Abdruck gebrachten letzten Publication über »Die Bestimmung des Nicotins in Tabaken«:***)

»Verfasser hat vergleichende Nicotinbestimmungen nach der seit »mehreren Jahren in den Handelslaboratorien üblichen alten Methode »durch Destillation mit Wasserdampf, welcher er den Namen »Kiss- »ling'sche Methode« beilegt, und der in dieser Zeitschrift publicirten »Skalweit'schen Methode angestellt.

»Aus kleinen Differenzen, die sich dabei ergeben haben, glaubt er »die letztere Methode als unbrauchbar verwerfen zu müssen.

. . . .

»Im übrigen bewegt sich die Arbeit in Ausdrücken und Wendun- »gen, welche in wissenschaftlichen Blättern durchaus nicht als gute Sitte »gelten, wenn sie auch nicht mehr an die Urwüchsigkeit einer früheren »Arbeit desselben Verfassers heranreichen. Derartige Kraftausdrücke »sollen gewöhnlich den Mangel positiver Thatsachen übersehen lassen, »sind aber viel weniger schmeichelhaft für denjenigen, welcher sie »braucht, als sie denjenigen schädigen können, an dessen Adresse sie »gerichtet sind.

. . . .

R.«

Da in dieser Kritik meine wissenschaftliche Ehre angetastet wird, so habe ich, unter der Voraussetzung, dass die Chiffre R. »Redaction« bedeute, Herrn Skalweit brieflich ersucht, die betreffenden Behauptungen entweder zu beweisen oder zurückzunehmen.

Ich glaubte diesen Schritt, von dessen Erfolglosigkeit ich von vorneherein überzeugt war, nicht unterlassen zu sollen, weil es meiner Ansicht nach wenig rathsam ist, einen wissenschaftlichen Streit von nicht allgemeinem Interesse in der Oeffentlichkeit zu führen.

---

*) Jahrgang 1883 p. 157.

**) Da mir die genannte Zeitschrift nicht regelmässig zugänglich ist, so habe ich diese Kritik leider erst jetzt zu Gesicht bekommen.

***) Diese Zeitschrift **22**, 199—214.

Nachdem sich nun meine Vermuthung hinsichtlich der Resultatlosigkeit jenes Schrittes als richtig erwiesen hat, sehe ich mich genöthigt, die privatim an Herrn Skalweit gerichtete Aufforderung publice zu wiederholen. Ich fordere also Herrn Skalweit auf, 1) den exacten Nachweis zu liefern, dass der von mir in dieser Zeitschrift*) publicirten und ausführlich begründeten Methode der Nicotinbestimmung im Wesentlichen ein »seit mehreren Jahren in den Handelslaboratorien gebräuchliches altes Verfahren« zu Grunde liegt; 2) einen einzigen in der betreffenden Abhandlung vorkommenden Ausdruck zu nennen, welcher »in wissenschaftlichen Blättern durchaus nicht als gute Sitte« gilt.

Vermag Herr Skalweit diese beiden Nachweise nicht zu erbringen, so bin ich berechtigt, denselben der leichtfertigen Aufstellung falscher Behauptungen wider besseres Wissen**) zu zeihen.

Ich möchte ferner noch auf zwei Punkte hinweisen, welche allein schon jedem, der es ernst mit der Wissenschaft nimmt, Veranlassung geben müssen, gegen ein derartiges kritisches Verfahren, wie es Skalweit geübt hat, nachdrücklich Verwahrung einzulegen.

Einmal sagt Skalweit, ich hätte seine Methode deswegen als unbrauchbar bezeichnet, weil die bei der Vergleichung derselben mit der meinigen erhaltenen Resultate »kleine Differenzen« gezeigt hätten. Dass ich den directen quantitativen Nachweis erbracht habe, dass bei Anwendung des Skalweit'schen Verfahrens Ammoniak als Nicotin bestimmt wird, glaubt Skalweit verschweigen zu dürfen. Bezweifeln konnte er die Unanfechtbarkeit dieses Nachweises, aber zur Erwähnung desselben hätten ihn gewisse Rücksichten veranlassen sollen.

Ferner spricht Skalweit von Kraftausdrücken, welche den Mangel positiver Thatsachen übersehen lassen sollen. Vermag Skalweit in Abrede zu stellen, dass meine Arbeit vom ersten bis zum letzten Buchstaben rein sachlich gehalten ist, und dass meine Behauptungen durch gut stimmende Zahlenreihen gestützt werden?

Wenn Skalweit durch meine an seiner Methode geübte Kritik verletzt worden ist, so liegt die Schuld nicht am Kritiker, sondern am kritisirten Substrat.

*) Diese Zeitschrift **21**, 76 ff.

**) Ich kann nicht unerwähnt lassen, dass Skalweit sich geraume Zeit vor der Veröffentlichung meiner Methode an den Vorstand des Laboratoriums, in welchem ich die betreffende Arbeit ausgeführt habe, mit der Bitte gewandt hat, ihm das von uns benutzte Verfahren der Nicotinbestimmung mitzutheilen. Diese Bitte ist mit meiner Einwilligung erfüllt worden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Untersuchungen über den Nachweis von Verfälschungen im Portland-Cement.

Von

R. Fresenius und **W. Fresenius.**

Die in Nachstehendem beschriebenen Versuche sind ausgeführt auf Veranlassung des Vereins deutscher Cement-Fabrikanten, der uns um Ausarbeitung von Methoden ersuchte, die es möglich machen einen durch Zumischung eines fremden Körpers verfälschten Cement als solchen zu erkennen, da der Verein bei seinem Auftreten gegen die immer mehr überhand nehmende Verfälschung nur dann auf einen Erfolg hoffen konnte, wenn Methoden zur Entdeckung der fremden Zusätze existirten.

Eine Anzahl von fremden Beimischungen, wie gemahlener Thonschiefer, Kalkstein etc., ist so leicht in dem damit vermischten Cement aufzufinden, dass diese Materialien in neuerer Zeit viel weniger Anwendung zur Verfälschung finden. Statt ihrer werden vielmehr jetzt meist solche Körper verwandt, die in der procentischen Zusammensetzung von den Portland-Cementen kaum abweichen. Die Erkennung derartiger Zusätze ist deshalb besonders schwierig und bisher selbst durch eine vollständige quantitative Analyse meistens nicht zu erreichen gewesen, da manche charakteristische Verschiedenheiten noch nicht genügend bekannt waren.

Der Auffindung dieser Körper, zunächst des Schlackenmehles und des hydraulischen Kalkes, wandten wir deshalb unsere Aufmerksamkeit zu und versuchten, ob sich nicht in dem Verhalten gegen äussere Einflüsse eine Gleichmässigkeit zwischen allen Portland-Cementen und eine Verschiedenheit gegenüber den zur Verfälschung benutzten fremden Körpern auffinden liesse*).

Zu diesem Zwecke stellten wir Versuche mit 12 reinen Portland-Cementen an, die aus in den verschiedensten Theilen von Deutschland gelegenen Fabriken, aus England und aus Frankreich stammten, so dass dieselben wohl ein hinreichendes Bild von dem Verhalten sämmtlicher Portland-Cemente geben können.

*) Mit Versuchen über das Verhalten des Roman-Cementes sind wir noch beschäftigt. Dieselben ergeben, soweit sich bis jetzt erkennen lässt, ebenfalls charakteristische Unterschiede von dem Portland-Cement.

Mit dem Verhalten dieser Portland-Cemente verglichen wir das Verhalten von drei Sorten hydraulischen Kalks, drei Sorten Schlackenmehl (an der Luft von selbst zu feinem Pulver zerfallen) und von zwei Sorten gemahlener Schlacken.

Die sämmtlichen Materialien wurden uns von dem Vorstand des Vereins deutscher Cementfabrikanten geliefert, und müssen wir demselben die Verantwortung für die Reinheit der Portland-Cemente überlassen.

Ueber diese mit fortlaufenden Buchstaben bezeichneten Portland-Cemente machte uns der betreffende Vorstand folgende, hauptsächlich das Alter betreffende Mittheilungen:

A im Mai 1883 aus dem Handel bezogen und sofort in das Glas gefüllt.

B im März 1882 aus dem Handel bezogen, mehrere Monate gelagert, dann eingefüllt.

C im Juli 1882 desgleichen.

D im November 1882 desgleichen.

E im December 1882 aus der Fabrik bezogen, sofort eingefüllt.

F im December 1882 desgleichen.

G im October 1883 aus dem Handel bezogen, sofort eingefüllt.

H im December 1883 desgleichen.

J im Januar 1884 aus der Fabrik bezogen, sofort eingefüllt.

K Cementklinker, 1883 aus einer Fabrik erhalten, pulverisirt und sofort eingefüllt.

L im Januar 1883 aus der Fabrik bezogen, sofort eingefüllt.

M 1876 aus dem Handel bezogen, mehrere Monate gelagert, dann eingefüllt.

Bei den mannigfaltigen Einflüssen, denen wir die genannten Körper aussetzten, fanden sich nun in manchen Fällen zwischen den verschiedenen Arten von reinem Portland-Cement viel grössere Unterschiede als zwischen den Portland-Cementen und den Verfälschungsmitteln und zwar so, dass häufig das Verhalten letzterer zwischen dem der verschiedenen Portland-Cemente stand.

Diese vielen Versuchsreihen, welche kein praktisch verwerthbares Resultat ergaben, übergehen wir hier und wenden uns nun zu den Eigenschaften, welche wir bei allen Portland-Cementen annähernd gleich und bei den untersuchten Verfälschungsmitteln, oder wenigstens bei einer der beiden Gruppen, so davon abweichend fanden, dass sich darauf hin eine Untersuchungsmethode gründen lässt.

Es sind dies:

a) das specifische Gewicht,

b) der Glühverlust,

c) das Verhalten zu Wasser, respective die Alkalinität der Wasserlösung,

d) das Verhalten zu verdünnter Säure,

e) das Verhalten zu Chamäleonlösung,

f) das Verhalten zu gasförmiger Kohlensäure.

a. Das specifische Gewicht wurde nach der Methode bestimmt, welche Herr Dr. Schumann zu Amöneburg im Jahre 1883 auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Cement-Fabrikanten in Berlin mitgetheilt hat.*) Dieselbe beruht darauf, dass man den durch eine gewogene Quantität des Cementes eingenommenen Raum ermittelt, indem man den Cement in ein mit Terpentinöl gefülltes Gefäss bringt und beobachtet wieviel das Niveau der Flüssigkeit steigt.**) Der zu diesen Bestimmungen angewandte Apparat ist in Fig. 21 abgebildet, er besteht aus einem etwa 100 bis 150 *cc* fassenden Gefässe und einem mit Hülfe eines Glasschliffes eingesetzten Rohre, welches 40 *cc* fasst und in $^1/_{10}$ *cc* eingetheilt ist. Der Apparat wird beim Gebrauch bis zum Nullstrich der Theilung mit Terpentinöl gefüllt, dann bringt man den gewogenen Cement mit Hülfe eines weiten Trichters durch das eingetheilte Rohr nach und nach in den Apparat, wartet bis derselbe sich so weit abgesetzt hat, dass man den Flüssigkeitsstand ablesen kann und erfährt in der verdrängten Anzahl von Cubikcentimetern das Volumen des Cementes. Man hat dann nur mit dieser Zahl in das Gewicht zu dividiren um das specifische Gewicht zu erhalten.

Fig. 21.

Die Methode erwies sich im Vergleich zur Bestimmung mittelst eines mit Terpentinöl gefüllten, nicht zu kleinen Pyknometers als viel

*) Protokoll der Verhandlungen des Vereins deutscher Cementfabrikanten am 22., 23 und 24. Februar 1883 p. 47. Berlin Druck von Julius Fenske.

) Das Princip ist dasselbe, welches auch schon von Phipson (diese Zeitschrift **1, 452), Brügelmann (diese Zeitschrift **21**, 178) und von Gisevius (diese Zeitschrift **23**, 51) bei speciellen Methoden der specifischen Gewichtsbestimmung benutzt worden ist.

bequemer und lieferte eben so gut unter einander übereinstimmende Werthe. Bei einiger Uebung und Anwendung von etwa 100 *g* Cement, kann man jedenfalls leicht eine Genauigkeit erreichen, bei der höchstens Differenzen von 1 oder 2 Einheiten der zweiten Decimale vorkommen. Doch ist es empfehlenswerth, den Apparat zur Vermeidung der Verdunstung während des Absetzens mit einem kleinen Korkstopfen zu verschliessen und, um keine Fehler durch Temperaturschwankungen zu begehen, das untere Gefäss beim Einstellen auf den untersten Theilstrich sowie während des Absitzenlassens und Ablesens in Wasser von Zimmertemperatur zu stellen und deren Constantbleiben mittelst des Thermometers zu controliren.

Um ein möglichst vollständiges Entweichen der Luft zu erreichen ist ein vorsichtiges Schütteln des Apparates sehr geeignet, und es ist dies nach unseren Erfahrungen häufig unbedingt nöthig, um nicht zu niedrige Zahlen zu erhalten.

Die Resultate der so ausgeführten Bestimmungen sind mit den bei den anderen Versuchsreihen erhaltenen in einer Gesammttabelle unten zusammengestellt. Wie die dort angegebenen Zahlen zeigen, können wir die von der Portland-Cementfabrik von Dyckerhoff & Söhne in Amöneburg bei Biebrich gefundene Thatsache vollkommen bestätigen, dass reine Portland-Cemente nicht unter 3,1 specifisches Gewicht zeigen, während die Verfälschungsmittel stets ein mehr oder weniger unter diesem Werth stehendes specifisches Gewicht haben.

Um die von manchen Seiten aufgestellte Frage zu entscheiden, ob nicht vielleicht ein feiner gemahlener Cement bei dieser Methode in Folge der möglicherweise grösseren anhaftenden Luftmenge scheinbar ein niedrigeres specifisches Gewicht zeigen und dadurch in den Verdacht kommen könnte verfälscht zu sein, bestimmten wir von einem Cement einmal das specifische Gewicht in der Feinheit, wie er aus dem Handel entnommen war (er hinterliess auf dem 5000 Maschensieb*) 30,4 % Rückstand) und dann mit einer Probe, die so fein gerieben war, dass sie ganz durch das 5000 Maschensieb hindurchging.

Wir fanden im ersten Falle 3,164, im zweiten 3,154, also eine Abweichung, die nicht grösser war, als wir sie auch bei zwei Proben desselben Cementes von gleicher Feinheit erhielten.**)

---

*) So bezeichnen wir der Kürze halber ein Sieb, das 5000 Maschen auf ein Quadratcentimeter hat.

**) Wir sind mit Versuchen darüber noch beschäftigt, ob sich auf Grund

b. Der Glühverlust wurde durch Glühen von etwa 2 *g* in einem Platintiegel über einer einfachen Bunsen'schen Lampe mit Schornstein bis zu constantem Gewicht bestimmt. Wie mehrere doppelt ausgeführte Wägungen zeigen, wird das Gewicht nach etwa 20 Minuten langem Glühen constant. Die Zahlen sind in der Tabelle enthalten und ergeben namentlich zwischen den Portland-Cementen und hydraulischen Kalken einen bedeutenden Unterschied.

c. Das Verhalten zu Wasser ist insofern ein charakteristisches, als die verschiedenen Materialien bei gleichartiger Behandlung verschiedene Mengen von alkalisch reagirenden Bestandtheilen an das Wasser abgeben.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass 1 *g* fein gepulverter Substanz (durch das 5000 Maschensieb ohne Rückstand hindurchgehend) mit 100 *cc* destillirtem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 10 Minuten lang geschüttelt wurde. Hierauf wurde durch ein trockenes Filter filtrirt und 50 *cc* des erhaltenen Filtrats mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure titrirt.

Es ist hierbei, wie leicht einzusehen, von Wichtigkeit, dass man die angegebenen Versuchsbedingungen d. h. die Feinheit der Substanz, das Verhältniss zwischen Cement und Wasser und die Dauer der Einwirkung genau einhält, wenn man übereinstimmende Resultate erhalten will.

Die so gefundenen Zahlen, welche die löslichen alkalischen Bestandtheile von 0,5 *g* angeben, finden sich in der Tabelle; sie zeigen wieder einen erheblichen Unterschied zwischen Portland-Cement und hydraulischem Kalk, einen etwas geringeren im umgekehrten Sinne zwischen Portland-Cement und Schlackenmehl.

d. Das Verhalten zu verdünnter Säure wurde in der Weise untersucht, dass 1 *g* der fein gepulverten Substanz (auf dem 5000 Maschensieb keinen Rückstand lassend) mit einer Mischung von 30 *cc* Normalsalzsäure und 70 *cc* Wasser 10 Minuten lang unter Umschütteln behandelt wurde. Von der durch Absitzenlassen oder Filtriren durch ein trockenes Filter klar erhaltenen Lösung wurden 50 *cc* mit Normalnatronlauge zurücktitrirt und daraus berechnet, wieviel Cubikcentimeter

---

der verschiedenen specifischen Gewichte eine Trennung des Cements von den Verfälschungsmitteln ausführen lässt, indem man das betreffende Pulver in eine Flüssigkeit bringt, deren specifisches Gewicht grade zwischen dem beider Materialien liegt, so dass der Cement untersinkt und die Zusätze oben schwimmen.

Normalsalzsäure von 1 *g* der Substanz neutralisirt worden waren. Die hierbei erhaltenen Zahlen sind für die Schlackenmehle niedriger als für die Portland-Cemente, so dass dies Verhalten unter Umständen zur Entdeckung von Schlackenmehlbeimischung dienen kann.

Auch diese Versuche erfordern, um genügende Uebereinstimmung zu ergeben, genaue Einhaltung der angegebenen Bedingungen.

c. Das Verhalten zu Chamäleonlösung. Bei Versuchen, den von verschiedenen Seiten hervorgehobenen Unterschied im Gehalt der Portland-Cemente und der Schlackenmehle an Schwefelmetallen zur Auffindung des Schlackenmehls zu benutzen, fanden wir, so lange wir mit den ungemischten Körpern operirten und den bei der Einwirkung von Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoff bestimmten, sehr deutliche Differenzen. Sobald wir aber in Mischungen von Cement mit Schlackenmehl die Bestimmung des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs versuchten, erhielten wir stets viel geringere Mengen als der vorhandenen Quantität von Schlackenmehl entsprachen.

Es konnte dies nur daher rühren, dass im Portland-Cement das Eisen fast ausschliesslich als Oxyd vorhanden ist, während es sich im Schlackenmehl nur in Form von Oxydul findet.

Wir versuchten diesen Unterschied durch das Verhalten gegen Chamäleonlösung näher kennen zu lernen und fanden sehr erhebliche Differenzen.

Die Portland-Cemente und ebenso die hydraulischen Kalke zeigten beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Titriren der Lösung nur eine sehr geringe Reductionswirkung. Es wurde 1 *g* des fein gepulverten Cementes mit etwa 150 *cc* einer Mischung von einem Theil verdünnter Schwefelsäure (specifisches Gewicht 1,12) und zwei Theilen Wasser behandelt und in die Flüssigkeit Chamäleonlösung *) bis zur bleibenden Rothfärbung eingetröpfelt. Ein Gramm Portland-Cement entfärbte zwischen 0,17 — 0,63 *cc*, entsprechend 0,79 — 2,8 *mg* übermangansauren Kalis.

Von derselben Chamäleonlösung wurden für die verschiedenen Schlackenmehlsorten bei gleicher Behandlung auf 1 *g* 9,5—16 *cc*, entsprechend 44,34—74,67 *mg* übermangansauren Kalis, verbraucht.

Da die Rothfärbung beim längeren Stehen sehr häufig durch Nach-

*) Von der benutzten Chamäleonlösung entsprachen 24,20 *cc* 0,2 *g* Eisen, das als Oxydul gelöst war.

bleichen wieder verschwindet, so wurde der Endpunkt für erreicht gehalten, wenn die Flüssigkeit einige Minuten lang roth blieb.

Die mit verschiedenen Mischungen von Schlackenmehl und Cement ausgeführten Versuche ergaben einen der vorhandenen Schlackenmehlmenge entsprechenden Chamäleonverbrauch, weil hierbei sowohl das ursprünglich vorhandene Eisenoxydul, als auch der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff zum Ausdruck kommt, wobei es einerlei ist, ob der letztere direct Chamäleon reducirt, oder ob er erst Eisenoxyd in Oxydul überführt und dieses dann auf übermangansaures Kali einwirkt.

f. Das Verhalten zu gasförmiger Kohlensäure wurde studirt um zu sehen, ob der sogenannte freie Kalk, welcher im Portland-Cement nicht vorkommen soll, dagegen im hydraulischen Kalk vorhanden ist, sich auf diese Weise auffinden lässt und dadurch eine Erkennung des Zusatzes von hydraulischem Kalk möglich macht.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass etwa 3 *g* des fein gepulverten (auf dem 5000 Maschensieb keinen Rückstand lassenden) Körpers in einem gewogenen Glasrohr bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Stunden lang (jedenfalls bis zu constantem Gewicht) der Wirkung eines erst durch Schwefelsäure getrockneten Kohlensäurestromes ausgesetzt wurden.

Die durch abermaliges Wägen ermittelte Gewichtszunahme ergab die Menge von absorbirter Kohlensäure. Damit hierbei das durch die Kohlensäure aus Kalkhydrat etwa ausgetriebene Wasser nicht entweichen konnte (wodurch die Kohlensäureaufnahme zu gering erschienen wäre), war in dem Glasrohr am einen Ende zwischen zwei Asbestpfropfen eine kleine Chlorcalciumschicht angebracht, die mit gewogen wurde und so das sonst entweichende Wasser zurückhielt.

Die hierbei gefundenen Differenzen sind, wie die Tabelle zeigt, ebenfalls völlig hinreichend um die Absorptionsfähigkeit für Kohlensäure zur Erkennung des hydraulischen Kalkes verwerthen zu können.

Wir stellen nun die in den eben besprochenen Versuchsreihen erhaltenen Resultate in der folgenden Tabelle zusammen.

Bezeichnung	Specifisches Gewicht	Glühverlust %	Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 *g* entsprechend *cc* 1/10 Normalsäure	1 *g* verbraucht *cc* Normalsäure	1 *g* reducirt *mg* übermangansaures Kali	3 *g* absorbiren *mg* Kohlensäure
Portland-Cemente						
A	3,155	1,58	6,25	20,71	0,79	1,4
B	3,125	2,59	4,62	21,50	2,38	1,6
C	3,155	2,11	4,50	20,28	0,93	1,8
D	3,144	1,98	5,10	21,67	1,12	1,0
E	3,144	1,25	6,12	19,60	0,98	1,6
F	3,134	2,04	4,95	20,72	1,21	1,1
G	3,144	0,71	4,30	20,20	0,89	0,0
H	3,125	1,11	4,29	20,30	1,07	0,7
J	3,134	1,00	4,00	19,40	2,01	0,0
K	3,144	0,34	4,21	20,70	0,98	0,0
L	3,154	1,49	4,60	18,80	2,80	0,3
M	3,125	1,25	5,50	20,70	2,33	0,0
Hydraulische Kalke						
A	2,441	18,26	20,23	21,35	1,40	27,8
B	2,551	17,82	22,73	26,80	0,93	47,7
C	2,520	19,60	19,72	19,96	0,98	31,3
Schlackenmehle						
A	3,012	0,76	0,91	14,19	74,67	3,6
B	3,003	1,92	0,70	13,67	60,67	3,5
C	2,967	1,11	1,00	9,70	44,34	2,9
Gemahlene Schlacken						
I	3,003	0,32	0,31	3,60	64,40	2,4
II	2,873	0,43	0,11	8,20	73,27	2,2

Da die untersuchte Anzahl von aus den verschiedensten Rohmaterialien hergestellten Portland-Cementen von verschiedenem Alter wohl als genügend betrachtet werden kann, um daraus allgemeine Schlüsse zu ziehen, so lassen sich die in der Tabelle enthaltenen Maximal- und Minimalzahlen für Portland-Cement als Grenzwerthe betrachten und zwar in dem Sinne, dass man von jedem reinen Portland-Cement verlangen kann, dass er, in der oben beschriebenen Weise geprüft, zeigt:

a) Ein specifisches Gewicht von mindestens **3,125**, jedenfalls nicht geringer als **3,1**.

b) Einen Glühverlust zwischen **0,34** und **2,59%**, jedenfalls nicht erheblich höher.

c) Eine Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 *g* Cement entsprechend **4—6,25** *cc* $^1/_{10}$ Normalsäure.

d) Einen Verbrauch von Normalsäure bei der directen Behandlung von 1 *g* Cementpulver zwischen **18,80** und **21,67** *cc*, jedenfalls nicht wesentlich weniger.

e) Einen Verbrauch an Chamäleonlösung durch 1 *g* Cement zwischen **0,79** und **2,80** *mg* übermangansaures Kali, jedenfalls nicht erheblich mehr.

f) Eine Kohlensäureaufnahme durch 3 *g* Cement von **0—1,8** *mg*.

Liefert ein Cement bei der Untersuchung Werthe, welche nicht in diese Grenzen fallen, so ist er verdächtig verfälscht zu sein, oder auch mit Sicherheit als verfälscht zu betrachten.

Es ist dabei zu berücksichtigen, dass bei einer Verfälschung mit Schlackenmehl nur die Proben a, c, d und e Werthe liefern können, die eventuell ganz ausserhalb der Grenzen liegen, und dass umgekehrt bei einem Zusatz von hydraulischem Kalk nur die Prüfungen a, b, c und f zur Erkennung der Verfälschung Anhaltspunkte bieten können.

Dabei ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass von diesen 4 in Betracht kommenden Proben etwa nur zwei Werthe liefern, welche die Grenzen erheblich überschreiten, während die anderen zwar noch Zahlen ergeben, wie sie auch bei reinen Portland-Cementen vorkommen können, die sich aber doch den Grenzen schon mehr oder weniger stark nähern.

Wir geben in folgender Tabelle eine Zusammenstellung der Resultate, die wir bei der Untersuchung einiger Mischungen von Portland-Cement mit Schlackenmehl und hydraulischem Kalk erhalten haben.

Die Zahlen beziehen sich zum Theil auf von uns hergestellte Mischungen von Materialien, die zu den obigen Versuchen gedient haben, zum Theil auf aus dem Handel als verdächtig entnommene Cemente, welche uns der Vorstand des Vereins deutscher Cement-Fabrikanten (mit X und Y bezeichnet) geliefert hatte.

Bezeichnung und Zusammensetzung der Mischung.	Specifisches Gewicht	Glühverlust %	Alkalinität der Wasserlösung von 0,5 g entsprechend cc 1/10 Normalsäure	1 g verbraucht cc Normalsalzsäure	1 g reducirt mg übermangansaures Kali	3 g absorbiren mg Kohlensäure
1. 1 Thl. hydr. Kalk B 9 Thle. Portl.-Cem. K	3,067	1,90	6,50	20,50	Nicht be-	4,6
2. 1 Thl. hydr. Kalk A 9 Thle. Portl.-Cem. E	3,053	2,52	8,20	20,04	stimmt	3,6
3. 1 Thl. Schlackenmehl B 9 Thle. Portl.-Cem. C	3,114	2,04	3,8	19,53	6,11	1,6
4. 1 Thl. gem. Schlacke II 9 Thle. Portl.-Cem. D	3,115	1,59	4,0	20,60	8,31	0,7
X	3,021	3,72	6,14	19,00	2,10	8,7
Y	3,048	0,55	4,55	17,20	36,40	1,2

No. 1 zeigt ein zu niedriges specifisches Gewicht, einen nicht anormalen Glühverlust, eine Alkalinität der Wasserlösung, welche die obere Grenze bereits überschreitet und eine zu hohe Kohlensäureaufnahme.

No. 2 zeigt zu niedriges specifisches Gewicht, noch nicht die Grenze überschreitenden, hohen Glühverlust, zu hohe Alkalinität der Wasserlösung und zu hohe Kohlensäureaufnahme.

In beiden Fällen würden also genügende Beweise für eine Zumischung von hydraulischem Kalk vorliegen.

No. 3 und 4 lassen an dem hohen Chamäleonverbrauch eine Zumischung von Schlackenmehl sicher erkennen; die Alkalinität der Wasserlösung liegt bei 3 noch unter der niedrigsten Grenze, während dieselbe bei 4 eben noch erreicht ist. Das specifische Gewicht liegt bei beiden noch unter dem niedrigsten von uns bei reinen Portland-Cementen gefundenen Werthe 3,125, wenn es auch höher als 3,1 ist. Der Säureverbrauch bietet keinen Anhaltspunkt zur Erkennung der Verfälschung.

X gibt sich durch das niedrige specifische Gewicht, den hohen Glühverlust, die an der oberen Grenze liegende Alkalinität der Wasserlösung und die hohe Kohlensäureaufnahme unzweifelhaft als eine hydraulischen Kalk oder ein ähnliches Material enthaltende Mischung zu erkennen und

Y ist durch sein niedriges specifisches Gewicht, den geringen Säureverbrauch und den sehr hohen Verbrauch an Chamäleonlösung vollkommen als eine schlackenmehlhaltige Mischung charakterisirt. Damit im Einklang ist der Glühverlust gering und nähert sich auch die Alkalinität der Wasserlösung der unteren Grenze.

Aus den angeführten Beispielen lässt sich, wie wir glauben, zur Genüge ersehen, dass sich fremde Beimischungen mit Hülfe der angegebenen Prüfungen im Portland-Cement in den meisten, ja fast in allen Fällen werden erkennen lassen.

Schliesslich wollen wir nicht versäumen darauf hinzuweisen, dass sich natürlich auch durch Zumischung anderer Substanzen als Schlackenmehl oder hydraulischer Kalk das Verhalten der Portland-Cemente fast immer so ändern wird, dass sie bei den Prüfungen ein anormales Verhalten zeigen; so wird z. B. zugemahlener, ungebrannter Kalkstein den Glühverlust erhöhen,*) zugemischter Thonschiefer den Säureverbrauch vermindern**) u. s. w., so dass sich unter allen Umständen der Satz wird aufrecht erhalten lassen, dass ein Cement nur dann rein ist, wenn er, in obiger Weise geprüft, lauter in die angegebenen Grenzen fallende Werthe ergibt, und es wird sich demnach das Verfahren, welches ja noch mancher Erweiterung fähig ist, zur Entdeckung der meisten wenn nicht aller Verfälschungsmittel anwenden lassen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Ueber die Ausführung einiger mikrochemischer Operationen und Reactionen hat A. Streng***) Angaben gemacht. Handelt es sich um

*) Er wird ausserdem leicht an der starken Kohlensäureentwicklung bei der Einwirkung von Säuren erkannt.

**) Der Thonschiefer lässt sich im übrigen sehr leicht dadurch auffinden, dass der Cement sich beim Behandeln mit Salzsäure ganz aufschliesst, während der Thonschiefer als unangegriffener, unlöslicher Rückstand verbleibt.

***) Bericht der Oberhessischen Gesellsch. für Natur- und Heilkunde **22**, 258 und 260. Vom Verfasser eingesandt.

die Ausführung chemischer Reactionen unter dem Mikroskop, so ist es oft schwierig die Wirkung eines Reagens' auf einen bestimmten Gesteinsbestandtheil zu beschränken und so das Verhalten desselben ungetrübt zu beobachten. Streng bedient sich zu diesem Zweck mit gutem Erfolg durchlöcherter Deckgläschen, die er folgendermaassen herstellt und verwendet. Gewöhnliche Deckgläschen werden in geschmolzenes Wachs getaucht und dann wird der entstandene Wachsüberzug in der Mitte mit einer Nadel auf einer $^1/_2$—1 *mm* grossen Stelle wieder entfernt. Auf diese bringt man dann einen Tropfen concentrirte Flusssäure und erneuert dieselbe so lange, bis das Gläschen an dieser Stelle durchgefressen ist. Hierauf entfernt man den Wachsüberzug wieder. Den Theil des Deckgläschens rings um die Oeffnung bestreicht man nun mit geschmolzenem Canadabalsam, lässt ihn erstarren und legt nun, nachdem man den zu untersuchenden Dünnschliff bei schwacher Vergrösserung unter dem Mikroskop eingestellt hat, das Deckgläschen (die Seite mit dem Canadabalsam nach unten) genau über die Stelle des Schliffes, auf welche man das Reagens wirken lassen will. Nun bringt man den Canadabalsam dadurch zum Schmelzen, dass man mit einer stark erhitzten Stricknadel dicht über dem Deckgläschen hin fährt. Ist der Canadabalsam dann wieder erkaltet, so bildet er unter dem Deckgläschen rund um die zu untersuchende Stelle einen Abschluss. Das Reagens wird nun mit Hülfe eines Pinsels auf das Deckgläschen aufgestrichen und kann nur an der gewünschten Stelle seine Wirkung äussern, welche man sehr gut mit dem Mikroskop beobachten kann.

Als mikrochemische Reaction auf Natron empfiehlt der Verfasser die Bildung von essigsaurem Uranoxydnatron hervorzurufen, indem man zu einem Körnchen irgend eines Natronsalzes auf dem Objectträger einen Tropfen einer concentrirten Lösung von essigsaurem Uranoxyd zusetzt. Es entstehen dann rings um das Körnchen sehr schnell kleine, ungemein scharf ausgebildete, hellgelbe Tetraëder von essigsaurem Uranoxydnatron. Diese in Wasser schwer löslichen Krystalle wachsen rasch weiter und bilden dann verschiedene, im Original näher beschriebene Formen, die aber alle dadurch ausgezeichnet sind, dass sie nicht auf das polarisirte Licht wirken und sich so wesentlich von den würfelartig ausgebildeten rhombischen Krystallen des essigsauren Uranoxyds, die sich gleichfalls bilden, unterscheiden. Die Reaction ist deshalb sehr empfindlich, weil der Niederschlag nur 6,6 % Natron enthält.

Um dieselbe auf ein Silicat in einem Dünnschliff anzuwenden, be-

handelt man dieses mit einem Tropfen eines geeigneten Lösungsmittels, z. B. Salzsäure, dampft damit ein, wiederholt dies eventuell nochmals und bringt dann das essigsaure Uranoxyd auf die Probe. Aus der Menge der auftretenden Tetraëder kann man einen ungefähren Schluss auf die Menge des vorhandenen Natrons ziehen.

Zur Correctur von unter verschiedenen Umständen ausgeführten Wägungen in Bezug auf den verdrängten Luftraum hat Josiah Parsons Cooke*) ein Verfahren vorgeschlagen, bei welchem es nicht erforderlich ist, das Volumen des Körpers zu kennen. Zu einer vollständigen Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum muss man das Volumen des betreffenden Körpers und der Gewichte kennen und bedarf dazu so umständlicher Rechnungen, dass diese Reductionen nur in seltenen Fällen wirklich ausgeführt werden.

Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass es dem Chemiker in den allermeisten Fällen gar nicht auf die Ermittelung der absoluten, sondern der relativen Gewichte ankommt, so dass, wenn die Wägungen alle in trockener Luft von derselben Temperatur und demselben Druck ausgeführt werden könnten, eine Correctur vollkommen überflüssig wäre.

Aber diese Aenderungen in der Luft lassen sich eben nicht vermeiden und sie beeinflussen die Genauigkeit der Wägungen bei Körpern von der Grösse der Absorptionsapparate bei Elementaranalysen schon immerhin in einem merklichen, bei sehr grossen Gefässen in einem erheblichen Grade.

Der Verfasser hat nun constatirt, dass man den Einfluss der Schwankungen im Wassergehalt der Luft durch Anwendung geeigneter Trockenvorrichtungen im Wagekasten (Schalen mit concentrirter Schwefelsäure) vollständig ausschliessen kann. Bezüglich des Einflusses von Druck und Temperatur schlägt der Verfasser vor, für jedes zu wägende Gefäss ein- für allemal, durch Wägung unter möglichst verschiedenen Temperatur- und Druckverhältnissen, eine Correctur festzustellen, mit Hülfe deren man das Gewicht bei einem für alle Wägungen gleichbleibenden Normalzustand finden kann.

Wenn man als solchen Normalzustand einen Druck von 750 *mm***)

*) Chem. News **48**, 39.

**) Im Original ist dieser Betrachtung ein Normalbarometerstand von 30 Zoll zu Grunde gelegt, doch würde sich für deutsche Verhältnisse wohl die oben angegebene, auf dem metrischen Maasssystem beruhende Annahme mehr empfehlen. W. F.

und eine Temperatur von 27 ° C. wählt, so wird eine Aenderung des Luftdruckes um 2,5 *mm* den Auftrieb der Luft um $^1/_{300}$ verändern (denn 750 = 2,5 . 300). Eine Veränderung der Temperatur um 1° wird nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze den Auftrieb der Luft ebenfalls um $^1/_{300}$ ändern, da die angenommene Normaltemperatur 27° von dem sogenannten absoluten Nullpunkte, — 273°, um 300° absteht.

Man kann also die durch die beiden möglichen Aenderungen nöthig werdenden Correcturen auf einander beziehen, indem man für je 1° C., um welchen die Temperatur unter 27° liegt, 2,5 *mm* zu dem abgelesenen Barometerstande zuaddirt.

Wägt man nun das betreffende Gefäss zweimal unter möglichst weit aus einander liegenden Temperatur-*) und Druckverhältnissen, so kann man daraus ein- für allemal finden, um wie viel das scheinbare Gewicht des Körpers in trockner Luft sich ändert bei einer Temperaturänderung um 1°, respective einer Druckänderung um 2,5 *mm*. Der Verfasser hebt hervor, dass es zur Erzielung richtiger Resultate darauf ankommt, dass das angewandte Thermometer nicht träge, sondern rasch etwa eintretende Schwankungen der Lufttemperatur anzeigt und dass die Genauigkeit, mit welcher sich die Correctur ermitteln lässt, mit der Grösse des zu wägenden Körpers und damit auch in dem Maasse zunimmt, als die Berücksichtigung der Correctur erforderlich wird.

Bei einem Volumen des zu wägenden Körpers von etwa 75 *cc* beträgt die Correctur für 1° C. oder 2,5 *mm* Quecksilberhöhe 3 Decimilligramm, also würde ein Volumen von 100 *cc* auf 10° Temperaturdifferenz oder 25 *mm* Druckdifferenz 4 *mg* erfordern, und man kann auf dieser Grundlage wenigstens schätzungsweise sich einen Begriff davon verschaffen, ob die Anbringung der Correctur in einem gegebenen Falle geboten erscheint oder nicht. Bei sehr grossem Volumen des zu wägenden Körpers lassen sich die Druck- und namentlich die Temperaturbestimmungen nicht mehr mit der nöthigen Schärfe ausführen und man muss dann am besten sich der von Regnault**) vorgeschlagenen Methode bedienen auch an den anderen Wagebalken einen Körper von fast demselben Volumen anzuhängen.

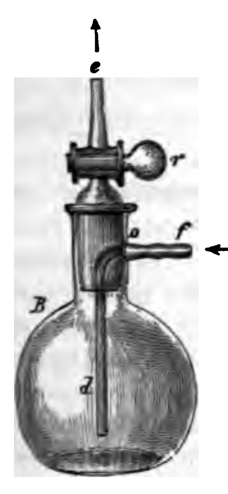
---

*) welche sich am leichtesten variiren lassen.

**) Bei Gelegenheit seiner Bestimmungen des specifischen Gewichtes der Gase.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase benutzt C. Chancel*) den in Fig. 22 abgebildeten Apparat. Derselbe besteht aus einem 200—250 *cc* fassenden Kolben B, in dessen Hals ein seitliches Rohr f eingeschmolzen ist und der mit einem hohlen Glasstöpsel verschlossen werden kann. Dieser sehr gut eingeschliffene Stöpsel trägt oben einen Glashahn r, der zu dem Rohr e führt, und im Inneren das bis fast zum Boden des Gefässes reichende Rohr d, welches durch richtige Drehung des Stopfens so gestellt werden kann, dass es bei o mit f genau coincidirt.

Fig. 22.



Von dem Apparat wird ein- für allemal bestimmt, 1) das Volumen seines Inhaltes (V), 2) das Gewicht desselben mit Luft (g), wobei ein Kolben von derselben Glassorte und Grösse als Tara dient, welche auf immer unverändert bleibt. Daraus erfährt man dann 3) das Gewicht des leeren Kolbens respective der in ihm enthaltenen Luft (a).

Man hat nun bei einer Bestimmung nur durch die Röhre f und d das betreffende Gas einzuleiten und dadurch die Luft zu verdrängen und durch e auszutreiben. Ist so der Kolben ganz gefüllt, so schliesst man r, dreht den Stopfen so, dass f und d nicht mehr communiciren und hat dann nur den Kolben zu wiegen, respective zu bestimmen, wie viel er leichter oder schwerer ist als wenn er mit Luft gefüllt ist. Diese Differenz — also der Betrag der wirklich zu dem Kolben oder der Tara aufgelegten Gewichte — sei b, dann ist das Gewicht des in dem Kolben vorhandenen Gases $a \pm b$.

Da das Volum ein- für allemal bekannt ist, so muss man es nur unter Berücksichtigung des im Moment des Abschliessens abgelesenen Thermometer- und Barometerstandes corrigiren, um dann sofort die gesuchte Dichte des Gases durch eine einfache Division zu finden.

Will man den Apparat für ein anderes Gas benutzen, so verdrängt man nun das erste direct durch das zweite, oder wenn dies nicht thunlich ist, zuerst durch Luft.

Die mitgetheilten Belegzahlen sind recht befriedigend.

*) Comptes rendus **94**, 626.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen bei hohen Temperaturen haben Heinrich Goldschmidt und Victor Meyer*) sich verschiedener Modificationen der Apparate bedient, welche Meyer schon früher zu gleichem Zwecke benutzt hat, und welche auf dem bereits in dieser Zeitschrift **20**, 397 besprochenen Verdrängungsprincip durch ein absorbirbares Gas beruhen. Ich kann hier auf die Einzelheiten der Einrichtung nicht eingehen und verweise in dieser Hinsicht auf das Original.

Modificirte Methoden zur Bestimmung der Dampfdichte. H. Schwarz**) hat dem Apparate zur Ausführung des Victor Meyer'-schen Luftverdrängungsverfahrens eine wesentlich andere Form gegeben, welche in Fig. 23 und 24 dargestellt ist. An Stelle des zerbrechlichen und mit einem sehr hohen Bade zu erhitzenden, verticalen Rohres benutzt Schwarz ein horizontal liegendes, hinten zugeschmolzenes Verbrennungsrohr g, welches er mit einem gewöhnlichen Verbrennungsofen erhitzt. Die Rinne dieses Ofens ist durch einen Blechtrog a mit Deckel ersetzt und an Stelle der Thonkacheln dienen zwei Blechschirme c zum Zusammenhalten der Wärme.

Fig. 23.

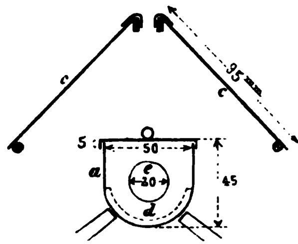
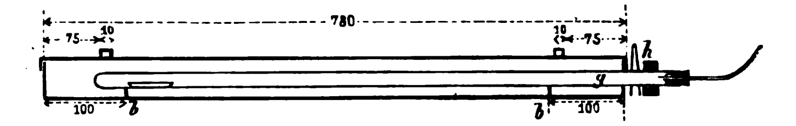


Fig. 24.



Der Blechtrog wird, um eine zu starke Erhitzung von unten zu vermeiden, mit einer Einlage d aus Asbestpappe versehen und hat zwei Sättel b, auf welche das Rohr zu liegen kommt. Dieses wird durch eine Oeffnung in der Stirnseite des Troges so eingeschoben, dass noch ein Stück von etwa 10 *cm* aus dem Ofen herausragt. Damit dieses Stück während der ganzen Operation immer

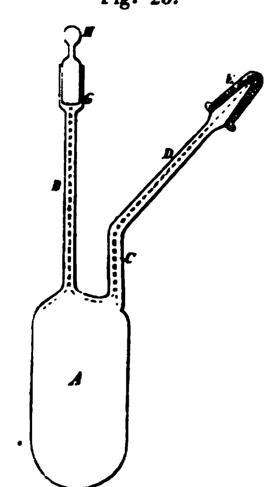
*) Ber. d. deutschen chemischen Gesellsch. zu Berlin **15**, 137 und 1161.

) Ber. d. deutschen chemischen Gesellsch. zu Berlin **16, 1051. Vom Verfasser eingesandt.

gleich gross bleibt (was von Wichtigkeit ist), ist auf das Rohr der Stopfen h fest aufgesetzt und dieser wird dicht an den vor dem Trog aufgesetzten Schirm herangerückt. Mit Hülfe eines Stopfens mit Gasleitungsrohr wird g mit einem Gasaufsammlungsapparat verbunden, wie er zur Dumas'schen Stickstoffbestimmung angewandt wird. Die Substanz wird in einem Platin- oder Porzellanschiffchen abgewogen und in den vorderen, kalten Theil des Rohres gebracht. Wenn die Temperatur des Troges constant geworden ist, hebt man den ganzen Verbrennungsofen an der der Gasauffangsvorrichtung zugekehrten Seite in die Höhe und setzt ihn auf einen etwa 20 *cm* hohen, untergeschobenen Holzklotz. Durch mehrfaches Aufklopfen bringt man das Schiffchen mit der Substanz zum Hinabgleiten in den unteren, heissen Theil des Rohres. Hier verdampft die Substanz und treibt die nun vor und über ihr lagernde Luft vor sich her und ein ihrem Volumen entsprechendes Quantum in das Messrohr.

Br. Pawlewski*) hat zur Vereinfachung der Dumas'schen Methode vorgeschlagen, kleinere Gefässe von 20—30 *cc* Inhalt anzuwenden, die nicht nur einmal, sondern immer wieder benutzt werden und bei denen der Verschluss nicht durch Zuschmelzen, sondern durch Aufsetzen eines mit Gummifutter versehenen oder sehr gut aufgeschliffenen conischen Glashütchens bewirkt wird. Um das Gefäss leichter reinigen zu können, kann man noch eine zweite, mit einem Glasstopfen zu verschliessende Röhre anbringen. Letztere Form ist in Fig. 25 abgebildet, doch kann auch das gerade Capillarrohr in Wegfall kommen. Der Apparat hat die Annehmlichkeit, dass man keine besonderen Stative und Bäder nothwendig hat, sondern ihn einfach in einem Becherglas mit Wasser, Oel, Paraffin etc. erhitzen kann, und vor allem, dass man ein- für allemal das Gewicht und das Volumen des Gefässes kennt, also nur eine einzige Wägung auszuführen hat.


Fig. 25.



Führt man die Bestimmungen immer bei einer oder einigen be-

*) Ber. d. deutschen chemischen Gesellsch. zu Berlin **16**, 1293.

stimmten Temperaturen aus, so kann man das Gewicht des Luftvolumens bei diesen Temperaturen und Normalbarometerstand ein- für allemal bestimmen respective ausrechnen. Man hat dann nur daraus das Gewicht (n) desselben Luftvolumens bei dem herrschenden Barometerstand (b) auszurechnen, was durch Multipliciren mit $\frac{b}{760}$ geschieht*), und hat dann einfach die Formel

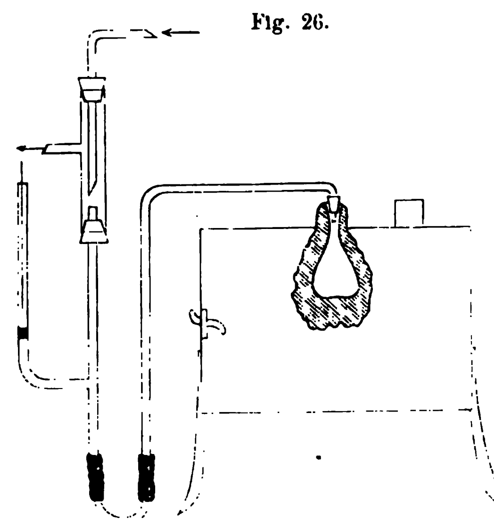
$$D = \frac{a}{n},$$

worin D die Dampfdichte, a das Gewicht des Dampfes und n das Gewicht des gleichen Luftvolumens unter denselben Verhältnissen ist.

Ueber Thermoregulatoren, Luft- und Wasserbäder sind neuerdings eine ganze Anzahl von Abhandlungen veröffentlicht worden.

W. T. Richmond**) beschreibt ausführlich einen Thermoregulator, bei welchem der Gasstrom durch einen Elektromagneten geregelt wird, der, je nachdem die Temperatur fällt oder steigt, erregt wird, oder durch Unterbrechung des Stromes seinen Magnetismus verliert. Ich kann auf die Einzelheiten des im Princip nichts Neues bietenden Apparates hier nicht eingehen.

Fig. 26.



Ebenfalls im Princip nicht neu, aber durch die Zusammenstellung aus lauter doch im Laboratorium vorhandenen Gegenständen sehr leicht herzustellen ist der in Fig. 26 abgebildete, von Harold B. Wilson***) empfohlene Apparat. Der Kolben, der, je nachdem eine höhere oder

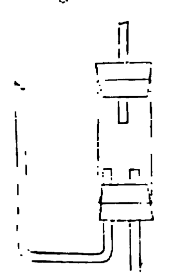
*) Um die Division durch 760 zu sparen, kann man diese ein für allemal ausführen und erhält dann eine Constante C, die mit dem jeweiligen Barometerstande multiplicirt das Gewicht n des den Apparat erfüllenden Luftvolumens bei der betreffenden Temperatur angibt.

**) American chemical Journal 5, 287.

***) American chemical Journal 3, 378.

niedere Temperatur constant erhalten werden soll, kleiner oder grösser gewählt wird, ist mit einer zum grössten Theil mit Quecksilber gefüllten U-förmigen Röhre luftdicht verbunden und in den Raum eingesetzt, dessen Temperatur gleich erhalten werden soll. Dehnt sich die Luft in dem Kolben aus, so treibt sie das Quecksilber in dem einen Schenkel des U-Rohres in die Höhe und dieses schliesst dann, in aus der Fig. 26 leicht ersichtlicher Weise, das Gas ab. An diesem Schenkel des U-Rohres ist noch ein seitliches Rohr angebracht, in dem sich ein aus einer Lederscheibe und einer angesiegelten Stricknadel gebildeter Kolben auf- und abschieben lässt. Diese Vorrichtung gestattet die Temperatur, bei der das Quecksilber das Gas absperrt, zu variiren.

Fig. 27.



Der Verfasser hält im Interesse der leichteren Herstellung die Zusammensetzung des U förmigen Rohres aus mehreren, durch Gummischläuche verbundenen Theilen für zweckmässig und schlägt, um das Einsetzen der seitlichen Röhre mit dem Lederkolben zu erleichtern vor, in den Schenkel des grossen U förmigen Rohres ein Zwischenstück einzuschalten, wie es Fig. 27 zeigt.

Einen auf demselben Princip beruhenden, absolut nichts Neues zeigenden Apparat, den M. Thomas*) angibt, erwähne ich blos.

Lothar Meyer**) hat nach dem von Andreae***) angegebenen Princip einen Thermoregulator construirt, welcher in Fig. 28 S. 194 abgebildet ist. Der untere Theil desselben ist mit Quecksilber gefüllt und über diesem befindet sich in dem abgesperrten unteren Gefässchen eine kleine Menge einer Substanz, deren Siedepunkt ein wenig unter der nicht zu überschreitenden Temperatur liegt. Das mit einem Kork eingesetzte Rohr q dient zum Zuleiten des Gases und endigt unten in einem Ansatz aus durchlöchertem Platin. Durch p tritt das Gas wieder aus und gelangt zum Brenner. Beim Erhitzen über den Siedepunkt der über dem Quecksilber abgesperrten Substanz, wird diese zum Theil in Dampf verwandelt und derselbe übt dann einen um so grösseren Druck aus, je höher die Temperatur ist. Dadurch wird das Quecksilber in dem mittleren, engen Rohre in die Höhe getrieben und schliesst q

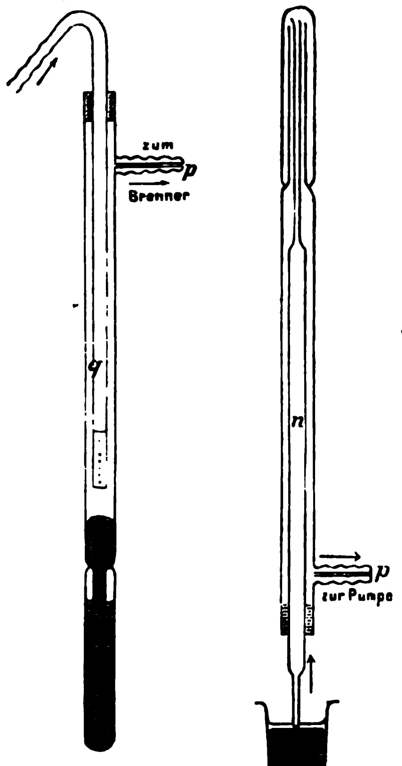
*) New Remedies **12**, 48.

) Ber. d. deutschen chemischen Gesellsch. zu Berlin **16, 1087.

***) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 89.

ab. Durch Höher- oder Tieferschieben von q kann man nun genau die Temperatur einstellen, bei welcher dies geschehen soll. Zum Füllen des Apparates nimmt der Verfasser das Rohr q heraus, ersetzt es in der in Fig. 29 dargestellten Weise durch das beiderseits ausgezogene, am oberen Ende etwas umgebogene Rohr n, verbindet p mit einer Wasserluftpumpe, taucht das herausragende Ende von n in ein Bechergläschen, welches unten Quecksilber und oben die zur Temperaturregulirung dienende Substanz enthält, und lässt von jedem eine passende Menge in den Apparat einsaugen.

Fig. 28. Fig. 29.



Der Verfasser empfiehlt, ein- für allemal eine Serie von derartigen Thermoregulatoren blasen zu lassen und sie dann mit Substanzen zu beschicken, die in ihrem Siedepunkt jedesmal um etwa 30° aus einander liegen. Für Wasserbäder und auch für Luftbäder bei niederen Temperaturen empfehlen sich Chloräthyl, Aether, Schwefelkohlenstoff, Gemische aus Alkohol und Aether, reiner Alkohol oder Benzol, für höhere Temperaturen (also nur noch bei Luftbädern anwendbar) Wasser, Toluol, Xylol oder Amylalkohol, Cumol oder Terpentinöl, Anilin oder Phenol, Naphtalin, Diphenyl oder Diphenylmethan, Diphenylamin und allenfalls Anthracen. Reinheit der Stoffe ist nicht erforderlich; die bei gewöhnlicher Temperatur starren sind sogar in unreinem Zustande bequemer, da sie niedriger schmelzen und Stoffe von hohem Schmelzpunkte ungeeignet sind. Von starren Körpern darf man nur sehr wenig nehmen, da der Ueberschuss herausdestillirt und die Gasleitungsröhre verstopft.

Den beschriebenen Thermoregulator benutzt Meyer besonders zum Constanthalten der Temperatur bei Luftbädern. Diesen gibt er eine

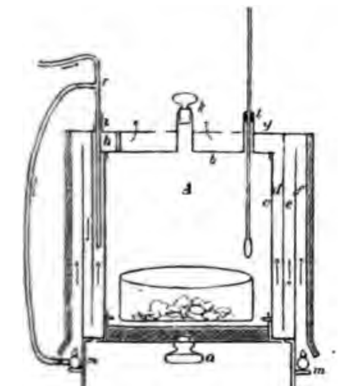
ganz besondere Einrichtung um sie von den Uebelständen frei zu machen, welche die meisten derartigen Apparate zeigen, nämlich

1) dass die Temperatur oben und unten verschieden ist,
2) dass sie mit der Zeit veränderlich ist (diesem Fehler wirkt der Regulator entgegen),
3) dass sie sich nur bis zu einer mässigen Höhe steigern lässt, und
4) dass zur Unterhaltung dieser Temperatur eine unverhältnissmässig grosse Gasmenge nöthig ist.

Um diesen Fehlern abzuhelfen richtet der Verfasser die Luftbäder so ein, dass die Erwärmung des inneren Luftraumes nicht von unten, sondern nur von den Seiten und von oben bewirkt wird und dass die mit möglichst wenig Luft gemischten Verbrennungsgase den inneren Raum in einer dreifachen Schicht umspülen, und zwar so, dass sie von aussen nach innen strömen.

In Fig. 30 ist ein derartiges Luftbad im Durchschnitt dargestellt. Es besteht aus 4 concentrischen, etwa je 1 *cm* von einander abstehenden Kupferblechcylindern, von denen der innerste (c) den zu erhitzenden Raum A umschliesst. Der doppelte Boden desselben (a) ist durch einen Bajonnettverschluss eingesetzt, kann aber leicht herausgenommen werden, was zum Einbringen der zu trocknenden Substanzen sehr bequem ist, auch die Anwendbarkeit des Luftbades im Allgemeinen erhöht (s. u.). Oben ist der innerste Cylinder durch den mit zwei Tubulaturen k und l versehenen Deckel b geschlossen. Auf diesem befinden sich drei Träger h (in der Figur ist nur einer sichtbar), auf welchen der zweite Deckel g ruht. Mit c ist der weitere Cylinder e am Boden fest verbunden und beide stehen auf drei Füssen auf. Die beiden Cylinder d und f sind mit dem oberen Deckel g fest verbunden und werden mit diesem so von oben eingesetzt, wie die Figur es zeigt. f ist, um eine Ausstrahlung der Wärme möglichst zu vermeiden, entweder ein doppelter Cylinder, der mit Kieselguhr oder Schlackenwolle gefüllt ist, oder er ist aussen mit einem nicht völlig dicht anliegenden Mantel aus

Fig. 30.



Asbestpappe umgeben; der dabei entstehende lufterfüllte Zwischenraum muss zur Vermeidung von Luftzug oben geschlossen sein. Der obere Deckel g wird von den beiden Tubulaturen von b durchsetzt, deren eine (l) ein Thermometer trägt. In einem nur durch g gehenden Tubulus i ist der Thermoregulator p eingesetzt, so dass er sich in dem innersten der 3 Mantelräume befindet. Ausserdem enthält g noch eine Anzahl von Löchern, die in zwei concentrischen Kreisen angeordnet sind und die dazu dienen die Verbrennungsgase entweichen zu lassen.

Die Heizung geschieht durch den ringförmigen Brenner m. Derselbe besteht aus einem Messingrohr mit regulirbarem Luftzutritt, in welches in Abständen von 3 *cm* 2—3 *mm* weite Löcher gebohrt sind, aus denen kleine Flämmchen hervorbrennen. Die Verbrennungsgase nehmen den durch die Pfeile angedeuteten Weg und erhitzen dabei den inneren Raum vollständig gleichmässig. Die Temperatur lässt sich mit einem verhältnissmässig geringen Gasverbrauch leicht bis auf über 300^{0} bringen, selbst wenn man den inneren Raum A unten offen lässt, indem man den Boden a nicht einsetzt.

Ausser zum Trocknen kann man das Luftbad z. B. auch zum Destilliren von solchen Substanzen benutzen, bei denen ein Ueberhitzen vermieden werden soll. Man kann zu diesem Zweck entweder den Hals des Destillationskolbens durch den mittleren Tubulus k hindurchstecken und mit einem Kork darin befestigen, so dass der eigentliche Kolben sich in A befindet; oder man kann eine Retorte von unten her (wobei a wegfällt) in den inneren Raum A bringen, so dass nur der Hals derselben nach unten herausragt.

Das Princip, die heissen Verbrennungsgase in dreifacher Schicht um den inneren Raum streichen zu lassen und dabei die äusserste Schicht nach aussen gegen Wärmeabgabe zu schützen hat L. Meyer auch bei einem Ofen zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren angewandt. Dieser Ofen ist nicht aus concentrischen Cylindern gebildet, sondern hat eine parallelepipedische Form. Nur die Längswände sind dreifach und bilden die Canäle für die Heizgase, welche zuletzt 8 eiserne Röhren und einen Babo'schen Thermoregulator *) umspülen. Die eisernen Röhren gehen durch eine innere Stirnwand hindurch, über dieser hängt eine an dem Deckel befestigte, aufklappbare zweite Stirnwand. Dieselbe

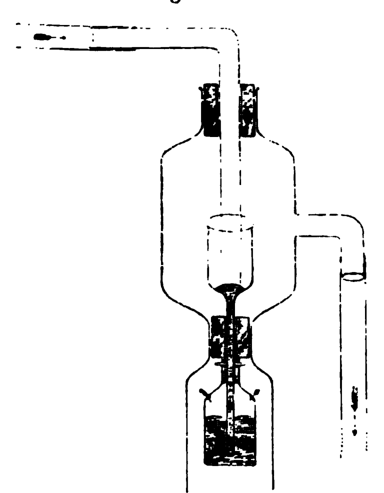
*) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 104. Meyer empfiehlt dieses Instrument besonders für höhere Temperaturen, welche die Anwendung des oben besprochenen Regulators nicht mehr gestatten.

dient zum besseren Zusammenhalten der Wärme und fängt bei einer etwaigen Explosion die Trümmer der Glasröhren auf.

H. Vogel *) empfiehlt bei Luftbädern als den zweckmässigsten Thermoregulator gleichfalls den Andreae'schen, dessen Form ihm nur etwas unbequem erscheint (durch die oben besprochene Meyer'sche Modification ist dieser Uebelstand jetzt beseitigt). Neben einem Thermoregulator wendet der Verfasser stets noch ein Maximumthermometer an, um selbst bei längerer Dauer des Versuches über die höchste erreichte Temperatur Sicherheit zu erhalten.

Bei Wassertrockenkasten wendet Vogel eine Modification der in dieser Zeitschrift **22**, 239 besprochenen, von Seelig vorgeschlagenen Vorrichtung an. Bei derselben ist die Kautschukmembran, die, wie der Verfasser fürchtet, leicht aufhören kann zu functioniren, durch einen Quecksilberabschluss ersetzt. Fig. 31 zeigt die Einrichtung des Apparates. Derselbe wird, sobald die Flüssigkeit**) in dem Mantelraum des Trockenkastens im Sieden ist, auf die einzige Oeffnung desselben aufgesetzt, so dass die Dämpfe von der äusseren Luft abgeschlossen sind. Die durch zwei feine Oeffnungen in das kleine Fläschchen eindringenden Dämpfe, drücken nun auf das Quecksilber a und treiben es in dem engen Rohre in die Höhe, bis dieses das Gaszuleitungsrohr unten abschliesst und nur noch eine ganz kleine Gasmenge durch die höher angebrachte seitliche Oeffnung desselben der Lampe zuströmt. Nun hört das Sieden auf, das Quecksilber fällt, die Lampenflamme brennt wieder gross und das Spiel des Apparates wiederholt sich.

Fig. 31.



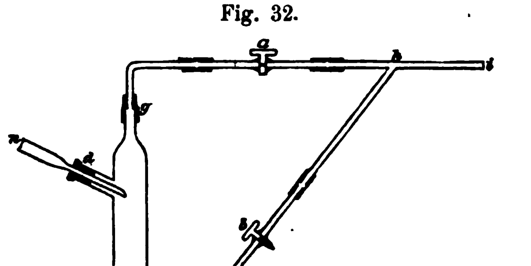
*) Repertorium d. analytischen Chemie **3**, 241; vom Verfasser eingesandt.

**) Vogel verwendet statt Wasser eine Mischung von rohem Glycerin und Wasser und wechselt, je nach der zu erreichenden Temperatur, die Mengenverhältnisse.

An Stelle des von Nessler und Barth*) vorgeschlagenen Wasserbades zur Erhitzung von Reagensgläsern bei Zuckerbestimmungen, bedient sich Vogel einfach eines gewöhnlichen tiefen Wasserbades, auf welches er eine Zinkblechscheibe auflegt. In diese letztere sind Löcher von solcher Weite gestanzt, dass die Reagenscylinder durch ihren umgebogenen Rand in denselben gehalten werden. Auf diese Weise lassen sie sich sehr bequem gleichzeitig erhitzen und dann auch gleichzeitig herausnehmen und beobachten.

Eine Vorrichtung zum fractionirten Destilliren bei vermindertem Druck, welche L. T. Thorne**) empfiehlt, hat vor anderen ähnlichen, z. B. der in dieser Zeitschrift **17**, 196 besprochenen,***) den Vorzug, dass man die Vorlage wechseln kann, ohne dass die in der neuen Vorlage enthaltene Luft einen störenden Einfluss ausübt. Fig. 32 stellt den wesentlichen Theil der Vorrichtung dar. n ist das Rohr des Kühlers, es mündet in das Gefäss e, welches durch den Hahn c mit der Vorlage m und durch das bei g eingesetzte, durch a abschliessbare Rohr i mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden kann. In i mündet bei h das durch den Dreiweghahn b abschliessbare Rohr k, welches, wie das untere Ende von e, durch den auf alle Vorlagen passenden Kork f hindurchgeht und in m mündet. Für gewöhnlich sind a und c geöffnet und stellt b die Verbindung von m mit der Luftpumpe her. Will man die Vorlage wechseln, so schliesst man c und stellt b so, dass die Röhre k nach der Luftpumpe hin verschlossen ist, und m mit der äusseren Luft communicirt. Das Destillat sammelt sich dann in der Zwischenzeit in dem durch a mit der Luftpumpe verbundenen

Fig. 32.



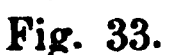
*) Diese Zeitschrift **22**, 164.

) Ber. d. deutschen chemischen Gesellsch. zu Berlin **16, 1327.

***) Vergl. ausserdem auch noch diese Zeitschrift **19**, 188.

Gefäss e. Nun ersetzt man m durch eine andere Vorlage, schliesst a und stellt durch b die Verbindung von Luftpumpe und Vorlage wieder her. Ist die Luft aus letzterer ausgepumpt, so öffnet man a und dann c und destillirt bis ein abermaliger Wechsel von m eine Wiederholung der angegebenen Operationen nöthig macht.

Ein Siederohr für fractionirte Destillationen hat C. Winssinger*) construirt. Dasselbe bezweckt, wie die meisten neueren derartigen Apparate**), die Trennung der verschieden flüchtigen Bestandtheile durch Dephlegmation zu vervollständigen; in der Form und ganzen Einrichtung weicht es aber von den bisher vorgeschlagenen wesentlich ab. In Fig. 33 ist der Apparat abgebildet. Auf dem Kolben M ist mit Hülfe eines Korkes das eigentliche Siederohr aufgesetzt. Dasselbe besteht aus dem unten schief abgeschnittenen Dephlegmationsrohr A, in welches das ein Thermometer E tragende Rohr D seitlich eingesetzt ist, aus dem die übergehenden Bestandtheile durch F entweder in einen kleinen Liebig'schen Kühler oder, wenn sie sich leichter condensiren, direct in die Vorlage gelangen. Die Verdichtung der Dämpfe der höher siedenden Bestandtheile wird durch das in A eingesetzte Kühlrohr B bewirkt, in welches durch das Rohr C unten ein Strom kalten Wassers (respective bei höher siedenden Flüssigkeiten Quecksilbers***) eintritt, der, nachdem er durch die Dämpfe erwärmt worden ist, bei G wieder abfliesst. Zur Regulirung dieses Wasser- (respective Quecksilber-) Stromes dient der mit einem Zeiger K versehene Schraubenquetschhahn H. Die aufsteigenden Dämpfe werden durch die in B fliessende Kühl-



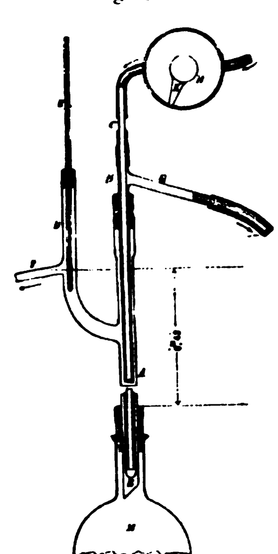


Fig. 33.

*) Ber. d. deutschen chemischen Gesellsch. zu Berlin **16**, 2640; vom Verfasser eingesandt.

) Vergl. diese Zeitschrift **4, 243; **11**, 207; **20**, 399, 502 und 517.

***) Sollen Substanzen von einander getrennt werden, deren Siedepunkte alle über 100° liegen, so kann eine Kühlung durch Wasser nicht angewandt werden, denn die Dämpfe müssen immer doch noch die Siedetemperatur des niedrigst siedenden Körpers behalten.

flüssigkeit um so stärker abgekühlt, je rascher der Strom der letzteren ist, und man kann demnach, vorausgesetzt, dass die Wärmequelle constant bleibt und der ganze Apparat vor Luftzug geschützt ist, durch die Stellung des Hahnes H die Temperatur der bei F austretenden Dämpfe ganz genau reguliren. Die verdichtete Flüssigkeit, die in dem engen Raume zwischen A und B nach unten fliesst, kommt dabei in fortwährende Berührung mit den Dämpfen, gibt an diese die eventuell mitverdichteten leichter flüchtigen Bestandtheile ab, und verdichtet dafür aus ihnen die höher siedenden Körper. Diese letzteren fliessen dann immerfort in den Kolben M zurück, wodurch man im Stande ist eine Destillation bis zum letzten Tropfen fortzusetzen. Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass es gar nicht nothwendig sei um die Dämpfe durch die schon condensirte Flüssigkeit zu waschen, dieselben durch letztere in Form von Blasen hindurchzuleiten, wie bei den meisten Apparaten, dass vielmehr ein Aneinanderhinfliessen in schmalen Schlitzen eine noch vollständigere Berührung und deshalb bessere Einwirkung hervorbringe.

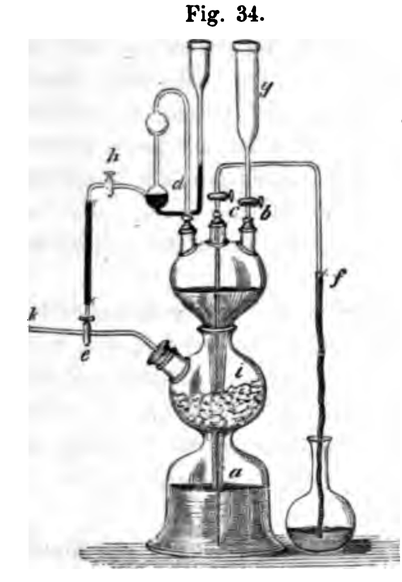
Der Verfasser empfiehlt bezüglich der Aufstellung, den das Rohr A tragenden Stopfen für sich in einen Stativarm einzuspannen um der Siederöhre einen festeren Stand zu verleihen und gibt schliesslich über die Handhabung noch folgende Regeln:

1) Damit die Röhre B keinen Temperaturstoss bekommt, ist der Hahn H im Moment des Siedens der Flüssigkeit zu öffnen, um bei Zeit schon einen langsamen Kühlstrom durch B gehen zu lassen.
2) Sobald die Dämpfe das Thermometer erreicht haben, dreht man langsam den Hahn H bis die Temperatur der entweichenden Dämpfe so tief wie möglich liegt.
3) Der Brenner wird so regulirt, dass ein genügendes Zurückfliessen eintritt.
4) Man überlässt den so eingerichteten Apparat sich selbst, bis das Ausfliessen durch F scharf abnimmt, was durch Schwankungen des Thermometers angezeigt wird. Der Hahn H wird dann nur etwas weniger geöffnet um die Kühlung im Siederohr zu verringern, so dass man nun eine zweite Fraction bekommt u. s. w.

Die von dem Verfasser angeführten Belege über die Trennung von Alkohol und Wasser, Methylalkohol und Aceton, sowie Benzol und Toluol sind ausserordentlich zufriedenstellend.

Einen Apparat zur Entwickelung reiner Kohlensäure hat Adolph Muencke*) construirt. Derselbe ist in Fig. 34 abgebildet. Die Anordnung der Gefässe für den Vorrath an Säure und kohlensaurem Kalk entspricht derjenigen von Kipp, nur mit dem Unterschiede, dass die röhrenartige Verlängerung des oberen Gefässes nur zum Theil in das untere, hier cylindrische Gefäss hinabreicht. Grund dieser Anordnung ist, zur Zersetzung des kohlensauren Kalkes nicht auch die untersten Säureschichten, welche nach längerem Gebrauch des Apparates sehr viel Chlorcalcium enthalten, heranzuziehen. Das obere Gefäss besitzt drei Tuben mit eingeschliffenen Stopfen, welche erforderlichen Falles mit federnder Verschlussvorrichtung versehen werden können. Im Tubus b sitzt der Säurezuflusstrichter g, in demjenigen von c das Säureabflussrohr f, welches bis auf den Boden des untersten Gefässes hinabreicht: beide Vorrichtungen sind durch Hähne verschliessbar. Der dritte Tubus d enthält das Manometer, dessen Form aus der Skizze ersichtlich ist; an die untere, zur Aufnahme des Quecksilbervorrathes dienende Kugel ist oben seitlich eine Ableitungsröhre angeblasen, welche durch den Hahn h verschliessbar ist und vermittelst eines Gummischlauches (der in heissem Paraffin luftdicht gemacht ist) in den Dreiweghahn bei e führt; der letztere ist in das Gasableitungsrohr des mittleren Gefässes eingeschaltet.

Fig. 34.



Bei Ingangsetzung des Apparates wird folgendermaassen verfahren. Zuerst wird der durch Auskochen luftleer gemachte kohlensaure Kalk in das mittlere Gefäss eingebracht und die Röhre f mit einem gewöhnlichen Kohlensäure-Entwickelungs-Apparat verbunden. Die Kohlensäure verdrängt allmählich von unten aufsteigend, durch e, h und d in das obere Gefäss gelangend, die Luft, welche durch den Hahn b entweicht. Hierauf wird so lange luftfreie Säure in den Trichter g gefüllt

---

*) Chem. Centralbl. [3. F.] **15**, 179; vom Verfasser eingesandt.

und in den Apparat eingelassen, bis sie in das mittlere Gefäss eindringt und Kohlensäure zu entwickeln anfängt. Nun werden die Hähne b und h geschlossen, wodurch das Emporsteigen der Säure in das obere Gefäss bewirkt wird. Der im letzteren herrschende Ueberdruck der Kohlensäure wird durch Oeffnung des Hahnes b beseitigt, worauf das wünschenswerthe Vorrathsquantum an Säure eingelassen wird. Der Hahn b wird nunmehr geschlossen und derjenige bei h geöffnet; der Dreiweghahn e steht auf Verbindung von i nach h. Es beginnt nun die Entwickelung der Kohlensäure, welche durch e, h und d in das obere Gefäss gelangt, aus welchem sie durch Oeffnung des Hahnes b entlassen wird. Nachdem durch genügend andauernde Auswaschung mit Kohlensäure auch die letzte Spur von Luft aus dem Apparat vertrieben ist, wird der Hahn b und hierauf der bei h geschlossen. Der sich jetzt bildende Ueberdruck wird eventuell durch Oeffnung des Hahnes b ermässigt. Nachdem der Apparat mehrere Stunden sich selbst überlassen ist, verschwindet durch Sättigung der Säure mit Kohlensäure der Ueberdruck und es muss wiederholt durch Oeffnung des Hahnes h von neuem Gas entwickelt werden. Bleibt der Druck constant, so ist der Apparat zur Verwendung fertig.*)

Die eventuelle Nachfüllung frischer Säure nach anhaltendem Gebrauch erfolgt nach Ablassung eines Theiles der verbrauchten durch Oeffnung des Hahnes c, nachdem man sich gehörigen Gasüberdruck verschafft hat. Hierauf wird der Hahn c geschlossen und nun der Ueberdruck durch Oeffnen des Hahnes b beseitigt, worauf die Einfüllung der Säure eventuell unter Oeffnung des Hahnes h und Stellung des Dreiweghahnes e auf Verbindung von h nach k geschieht.**)

Einen Apparat zum Sammeln, Erhitzen und Wägen von Niederschlägen, speciell von aus Roheisen abgeschiedenem Kohlenstoff, hat A. A. Breneman***) angegeben. Die Einrichtung desselben ist aus Fig. 35 ersichtlich. A ist ein Rohr aus dünnem Platinblech, welches in der Mitte eine siebartig durchlöcherte Scheibe D aus Platin enthält, auf welche beim Gebrauch eine Lage von Asbest gebracht wird. C ist ein an beiden Enden verjüngtes Stück Verbrennungsrohr von

*) Der sich in dem Apparat bildende Ueberdruck kann niemals zu gross werden, da das Manometer eventuell wie ein Sicherheitsventil wirkt.

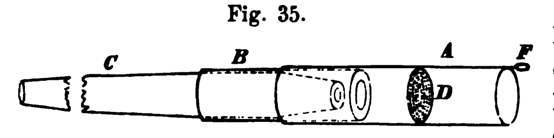
**) Der Apparat ist zu beziehen von Dr. Rob. Muencke Berlin N. W. Fabrik und Lager chemischer Apparate und Gerathschaften.

***) Chem. News 48, 168.

etwa 12 *cm* Länge. B ist ein Stückchen Kautschukschlauch, welches zur Verbindung von A und C dient.

Bei der Benutzung setzt man C auf ein mit der Wasserluftpumpe verbundenes Gefäss und bringt mit Hülfe eines kleinen Trichters die zu filtrirende Flüssigkeit sammt Niederschlag in die Röhre A. Man kann nach dem Auswaschen das ganze Rohr A trocknen und wägen.

Fig. 35.



Wenn man den Kohlenstoff aus dem Roheisen darin gesammelt hat, so schiebt man das Röhrchen A sammt Niederschlag in eine Verbrennungsröhre und verbrennt den Kohlenstoff im Sauerstoffstrom. Die Oese F dient dazu, A hernach wieder herauszuziehen, worauf es nochmals gewogen wird.

Addison B. Clemence*) bedient sich zum Aufsammeln, Wägen und Verbrennen des aus Stahl abgeschiedenen Kohlenstoffs eines Platinapparates von derselben Form wie die gewöhnlich üblichen, gläsernen Asbestfilterröhrchen, d. h. einer etwa 10 *cm* langen, 1 *cm* weiten Röhre, die am einen Ende in eine etwa 6 *cm* lange, 2 *mm* weite Röhre übergeht. An die Uebergangsstelle wird ein kleiner Asbestpfropfen gebracht und wie gewöhnlich filtrirt. Die ganze Röhre wird dann im Luftbade auf 150—175° erhitzt und, wenn der Inhalt trocken ist, gewogen. Hierauf wird durch das Rohr ein Sauerstoffstrom geleitet und die Verbrennung durch directes Erhitzen des Platinrohres mit einer Bunsen'schen Lampe bewerkstelligt. Um den Sauerstoffstrom einzuführen setzt der Verfasser in das weitere Ende des Platinrohres einen die Gasleitungsröhre tragenden Gummistopfen ein und kühlt dann, um ein Anbrennen des Stopfens zu verhindern, das Rohr so weit ab als der Stopfen hineinreicht. Zu diesem Zwecke legt er eine Hülle von Fliesspapier um den betreffenden Theil des Platinrohres und leitet einen Strom kalten Wassers darauf.

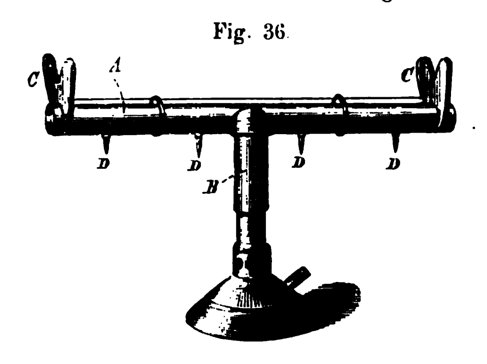
Natürlich kann man die beiden besprochenen Apparate auch für jeden anderen Niederschlag verwenden, in der Art wie die in dieser Zeitschrift **19**, 333 besprochenen Vorrichtungen, wenn sie auch nicht ganz so bequem sind.

---

*) Chem. News **48**, 206.

Eine Lampe zur Erhitzung langer Gegenstände, wie Röhren etc., hat W. Ramsay *) angegeben. Fig. 36 veranschaulicht die Einrichtung derselben. Auf einen gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner ist eine T förmige Messingröhre A B aufgesetzt, deren längeres, horizontales Stück A oben einen Längsschlitz hat, aus welchem das Gas austritt, so dass es, wenn es angesteckt wird, eine lange Flamme bildet. Die beiden Platten C, welche auf die Enden dieser horizontalen Röhre aufgesetzt sind, bilden den Träger für den zu erhitzenden Gegenstand. Auf die Röhre A sind nun noch vier kurze, etwas weitere Rohrstückchen aufgeschoben, welche sich mittelst der Ansätze D um ihre horizontale Achse drehen lassen, sie enthalten ebenfalls je einen Längsschlitz. Dreht man sie so, dass die Schlitze mit dem der inneren Röhre A coincidiren, so kann das Gas austreten und brennen, gibt man einer der vier äusseren Hülsen eine andere Stellung, so wird für die Länge derselben das Gas abgesperrt.

Fig. 36.



Als Abschlusshahn für Standflaschen bringt H. Vogel**) die bekannte Vorrichtung in Erinnerung, die aus einer rechtwinkelig umgebogenen Glasröhre besteht, deren kurzer, horizontaler Schenkel mit einem einfach durchbohrten Stopfen in den am Boden der Standflasche befindlichen Tubulus eingesetzt ist. Dreht man das Rohr so, dass der zweite Schenkel vertical aufwärts steht, so ist das Gefäss abgeschlossen, dreht man es horizontal, so läuft die Flüssigkeit aus.***)

Der Verfasser hält diese Art des Abschlusses für bequemer und sicherer als die in dieser Zeitschrift **22**, 230 von Sobieczky angegebene.

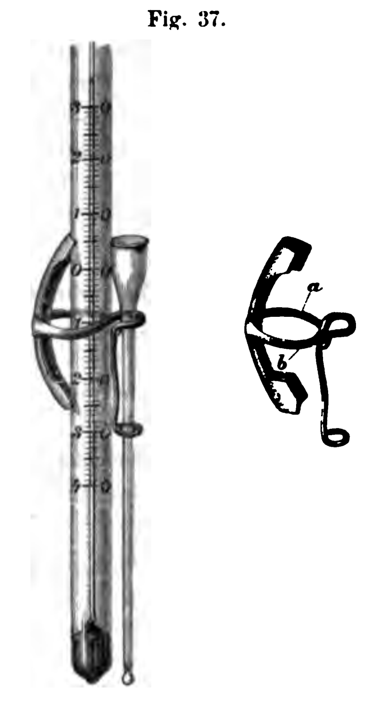
*) Chem. News **48**, 2.

) Repertorium d. analytischen Chemie **3, 244; vom Verfasser eingesandt.

***) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 29.

Eine Klammer zum Festhalten der Röhrchen bei Schmelzpunktsbestimmungen hat Alfred Kölliker*) construirt. Dieselbe ist in Fig. 37 abgebildet. Sie besteht aus einer federnden Platte von Platinblech, die sich mit ihren verbreiterten, gebogenen Enden um das Thermometer legt. An dieses Blech ist ein aus zwei Armen a und b bestehender Ring von Platindraht angenietet, der das Thermometer umfasst und mit dem federnden Platinblech zusammen die ganze Vorrichtung daran festhält. Der Arm b ist so gebogen, dass er zwei Oesen bildet, durch welche man das zur Schmelzpunktsbestimmung dienende Röhrchen hindurch schiebt, und welche dasselbe dann genau dem Thermometer parallel festhalten.

Fig. 37.



Der Gebrauch von weissem Licht bei dem Polaristrobometer von Wild**) ist von diesem Autor dadurch ermöglicht worden, dass er das Licht durch eine achromatische Linse in den Apparat eintreten lässt und zwischen die Röhre mit Zuckerlösung (resp. einer anderen zu untersuchenden Substanz) und das zweite Nicol'sche Prisma ein stark dispergirendes (5faches Amici'sches) Prisma einfügt. Die aus der Zuckerlösung austretenden Strahlen werden dadurch dispergirt, und man kann nun den an einem Charnier angebrachten Analysator sammt Beobachtungsfernrohr auf jeden beliebigen Theil des Spectrums einstellen und so für diese bestimmte Lichtart die durch die zu untersuchende Substanz hervorgebrachte Drehung beobachten. Zur Einstellung der gewünschten Lichtart entfernt man am besten ein Nicol'sches Prisma

*) Inauguraldissertation: Ueber die Einwirkung von Triphenylbrommethan auf Natriumacetessigester. Vorgelegt der philosoph. Facultät der Universität Freiburg i. B. Würzburg 1883 p. 24. Vom Verfasser eingesandt.

) Bull. de l'Acad. imp. de St. Pétersbourg T. 11; durch Repertorium der Physik **19, 525.

und richtet den Apparat nach der Sonne oder dem hellen Himmel. Man erblickt dann direct die Fraunhofer'schen Linien und kann sich leicht orientiren. Man stellt nun das Charnier fest, setzt das Nicol'sche Prisma wieder ein und kann jetzt den Apparat mit jeder gewöhnlichen Lampe beleuchten. Stellt man das Beobachtungsfernrohr auf die Fraunhofer'sche Linie D ein, so erhält man mit dem Apparat genau dieselben Resultate wie mit der früheren Form bei Anwendung von Natriumlicht.

Als eine Flüssigkeit von sehr hohem specifischem Gewicht und grossem Brechungsvermögen ist von C. Rohrbach*) eine concentrirte Lösung von Baryumquecksilberjodid zu den Zwecken empfohlen worden, für welche auch die in dieser Zeitschrift **20**, 391 und 392; **21**, 240; **23**, 51 besprochenen in Vorschlag gebracht worden sind. Ich muss mich bei dem wesentlich petrographischen und physikalischen Interesse des Gegenstandes hier mit dem Hinweis auf das Original begnügen.

Das Verhalten des Glycerins zu gewissen ätherischen Lösungen hat C. Mehu**) studirt und gefunden, dass das Glycerin eine Anzahl von Körpern, z. B. Eisenchlorid und -bromid, Goldchlorid, Urannitrat, Quecksilberchlorid und Methylviolett besser löst als Aether, so dass man diese Substanzen durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Glycerin dem Aether entziehen kann, wenn auch nicht bei allen bis auf die letzten Spuren.

Bei diesen Körpern wird auch durch die Anwesenheit von Glycerin in einer wässrigen Lösung ganz oder theilweise verhindert, dass sie beim Ausschütteln mit Aether in diesen übergehen.

Zur Darstellung reiner Bromwasserstoffsäure in kleinem Maassstabe empfiehlt W. Grüning***) 100 *g* gröblich zerriebenes Bromkalium und 280 *g* Phosphorsäure von 1,304 specifischem Gewicht in einem etwa $^1/_2$ *l* fassenden Glaskolben zu erhitzen. Anfangs löst sich das Salz auf, scheidet sich dann beim Eindampfen wieder theilweise aus und bedingt dann ein (nicht bedenkliches) Stossen beim Sieden, schliesslich löst sich alles wieder zu phosphorsaurem Kali auf und die

*) Annalen der Physik und Chemie [N. F.] **20**, 169.

) Journ. de Pharm. et de Chim. **8, 338; durch Chem. Centralblatt [3. F.] **14**, 712.

***) Pharmaceut. Zeitschr. für Russland **22**, 313.

Flüssigkeit kommt wieder in ruhiges Sieden. Am Anfang geht nur Wasser über, das man entweichen lässt, dann wässrige Säure und zuletzt reine Bromwasserstoffsäure, die man in Wasser auffängt. Der Verfasser wendet, um ein Zurücksteigen des Wassers in den Kolben zu vermeiden, zum Einleiten einen eben nur unter das Wasser tauchenden, umgekehrten Trichter an. Da das Bromkalium selten ganz frei von Chlorkalium ist, so empfiehlt es sich, den erst übergehenden Theil, in dem sich die eventuell entstandene Salzsäure finden muss, gesondert aufzufangen.

Die Ausbeute soll 80 % der berechneten Menge betragen.*)

Zur Darstellung von Platinchloridlösung empfiehlt L. Opificius**) auf ein Gemisch von Platinsalmiak und metallischem Platin eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure einwirken zu lassen. Dabei soll langsam angewärmt und die Temperatur erst nach und nach bis zum Sieden gesteigert werden. Es soll dann nach dem Verfasser die durch folgende Formel ausgedrückte Umsetzung stattfinden:

$$2\,Pt + NH_4\,Cl,\,Pt\,Cl_2 + 5\,(HO,\,NO_5) + 3\,H\,Cl =$$
$$3\,Pt\,Cl_2 + 12\,HO + 3\,NO_4 + 3\,NO_2.$$

Beim Eindampfen der Lösung soll ein in Alkohol klar löslicher Rückstand erhalten werden, der demnach keinen Platinsalmiak mehr enthalten kann.

Ueber die Ursache des Rothwerdens der Carbolsäure sind schon sehr verschiedene Ansichten aufgestellt worden, so hat namentlich vor einiger Zeit Hager***) Versuche veröffentlicht, aus denen er schliesst, dass das in der Luft enthaltene salpetrigsaure Ammon diese Veränderung bewirke.

Neuerdings hat sich W. Meyke†) eingehend mit dem Gegenstand beschäftigt und eine ganze Reihe von Versuchen mitgetheilt, die ihn zu der Ueberzeugung geführt haben, dass die Rothfärbung nicht durch einen Bestandtheil der Luft veranlasst werde, sondern dass die Ursache der Bleigehalt der zur Aufbewahrung dienenden Glasgefässe sei. Er empfiehlt deshalb, die Carbolsäure in verzinnten Blechflaschen aufzubewahren.

Bei dieser Gelegenheit theilt der Verfasser auch noch mit, dass die Carbolsäure eine grosse Neigung zum sogenannten Ueberschmelzen

*) Neu ist übrigens diese Darstellungsmethode der Bromwasserstoffsäure nicht, vergl. Graham-Otto, Lehrbuch der Chem. 4. Aufl. II, 1, 753. W. F.

) Polytechn. Notizblatt **38, 166.

***) Pharm. Centralhalle [N. F.] **1**, 77.

†) Pharm. Zeitschr. für Russland **22**, 425.

zeige, d. h. dass sie leicht unter ihren Erstarrungspunkt abgekü werden könne, ohne fest zu werden. Aus diesem Grunde ist es Prüfungen von Carbolsäure zweckmässiger den wirklichen Schmelzpu als den Erstarrungspunkt zu bestimmen.

Die Herstellung einer haltbaren Kupferlösung für Zuckerl stimmungen hat Sonnerat*) auf verschiedene Weise versucht. will eine Flüssigkeit, die — selbst in einem nicht ganz gefüllten Gl dem Tageslicht ausgesetzt — keine Reduction zeigt und ihren Ti nicht verändert, dadurch erhalten haben, dass er in 34 *g* destillirt Wasser 639 *mg* reinen krystallisirten Kupfervitriol kalt löste, di Flüssigkeit nach und nach zu einer kalt bereiteten Lösung von 17 chemisch reinem, krystallisirtem weinsteinsaurem Kali in 600 *g* Natr lauge von 1,12 specifischem Gewicht hinzufügte und schliesslich auf verdünnte. Nach dem Verfasser ist das wesentlichste Mittel die genannte freiwillige Reduction zu verhindern das, dass man die Lös gen immer kalt bereitet.

Zur Aufbewahrung titrirter Lösungen von übermangansaur Kali räth Ferd. Simand**) mit schwarzem Lack angestrichene Gl flaschen zu benutzen, bei denen, um ein Hindurchsehen zu ermöglich an zwei gegenüber liegenden Stellen schmale Streifen frei geblieb sind, die man eventuell für gewöhnlich noch mit schwarzem Pap bedecken kann.

H. v. Jüptner***) theilt Beobachtungen über den zu verschieden Zeiten festgestellten Gehalt einer Chamäleonlösung mit, die er mehre Monate aufbewahrte. Er fand im Allgemeinen nur eine allmählic geringe Zunahme der Concentration in Folge der Verdunstung v Wasser. Einmal, mitten in der Versuchsreihe, beobachtete er jedo ohne die Ursache ermitteln zu können, dass sich ein starker braun Bodensatz bildete und der Gehalt der Lösung in Folge davon ein gerin rer wurde.

Zur Urprüfung alkalimetrischer Flüssigkeiten und der Chamäle lösung empfiehlt W. Hampe†) das Oxalsäureanhydrid, w

---

*) Journ. de Pharm. et de Chim. [Sér. 5] **8**, 28; durch Archiv der Ph macie [3. R.] **21**, 708.

) Dingler's polytechn. Journ. **248, 518.

***) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen **31**, 502; durch chem. C tralbl. [3. F.] **14**, 700.

†) Chemiker-Zeitung **7**, 73 und 106; vom Verfasser eingesandt.

sich dasselbe sehr leicht ganz rein herstellen lässt. Die Anwendung desselben kann in der Weise geschehen, dass man es jedesmal nur zur Feststellung des Gehaltes einer gewissen Menge krystallisirter Oxalsäure (der, wenn auch nur in geringen Grenzen, schwankt) benutzt und dann diese krystallisirte Oxalsäure zu den eigentlichen Titerstellungen gebraucht.

Zur Darstellung des reinen Oxalsäureanhydrids trocknet man reine krystallisirte Oxalsäure bei 100° und bringt den wasserfreien Rückstand in kleinen Portionen in eine Platinschale, welche auf einem Sandbade erwärmt wird. Mit Hülfe einer Klammer befestigt man dicht über der Oxalsäure ein abgesprengtes Becherglas, dessen Oeffnung mit Fliesspapier bedeckt ist. Um jedoch einen schwachen Luftzug durch das Becherglas hindurch hervorzurufen, sind in der Fliesspapierdecke eine Anzahl kleiner Löcher angebracht. Unter diesen Umständen sublimirt die wasserfreie Oxalsäure in langen, seidenglänzenden Nadeln in das Becherglas und kann daraus von Zeit zu Zeit mittelst einer Federfahne entfernt werden. Man bewahrt sie am besten über Schwefelsäure in einem Exsiccator auf und trocknet bei dem Gebrauch die in ein Wiegeröhrchen mit eingeschliffenem Stöpsel gebrachte Portion bei 100°, wodurch die letzten Spuren von Feuchtigkeit weggehen, ohne dass sich eine Spur des Oxalsäureanhydrids verflüchtigt.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Ueber die Anwendung von Diphenylamin und Anilin in der qualitativen Analyse. Zum Nachweis der Salpetersäure, sowie der salpetrigen Säure benutzte bereits E. Kopp*) das Diphenylamin. Zu demselben Zweck bediente sich C. D. Braun**) des Anilins.

Nach R. Böttger***) ist das Anilin zum Nachweis von Chloraten geeignet.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 5, 284. — Diese Zeitschrift 11, 461.

**) Diese Zeitschrift 6, 71.

***) Diese Zeitschrift 8, 455.

Das Diphenylamin war bis jetzt als Reagens auf Chlorsäure nicht in Gebrauch gekommen; es liegt nur eine kurze Notiz von V. Merz und W. Weith*) vor, welche beobachteten, dass die Sulfonsäure des Diphenylamins mit chlorsaurem Kali auch in starker Verdünnung eine violette Färbung liefert.

Conrad Laar**) hat nun die Chlorsäurediphenylaminreaction und ausserdem die Farbenreactionen anderer oxydirend wirkender Agentien mit Diphenylamin und Anilin studirt.

I. Die Chlorsäurediphenylaminreaction.

Was zunächst die Lösung des Diphenylamins betrifft, so ist dieselbe mittelst concentrirter Schwefelsäure zu bewirken; eine Auflösung von Diphenylamin in verdünnter Schwefelsäure ist wenig empfindlich, und dasselbe gilt auch von der unter Anwendung von concentrirter Salzsäure hergestellten Lösung.

Die Concentration der Lösung des Diphenylamins muss der des Chlorates ungefähr entsprechen, da stärkere Lösungen des ersteren sehr verdünnten des letzteren gegenüber nicht empfindlich genug sind, während andererseits bei Anwendung sehr schwacher Diphenylamin- und concentrirterer Chloratlösung die Erscheinung ebenfalls undeutlich, oder doch durch das Auftreten von Roth oder Orange gestört wird. Für Chloratlösung mit 1 bis 0,1 % $Cl\,O_5$ wendet man zweckmässig 1 procentige, für solche mit 0,01 bis 0,001 % $Cl\,O_5$ 0,1 procentige Lösungen der Base an; bei noch grösserer Verdünnung gibt nur eine etwa 0,01 procentige oder die noch schwächere von Kopp***) vorgeschlagene Lösung, welche in 10 *cc* 1 *mg* Diphenylamin enthält, deutliche Farbenreactionen.

Man stellt den Versuch entweder in grösserem Maassstabe in einem weiten Reagensrohre, oder in kleinerem auf einem Uhrglase an. In ersterem Falle übergiesst man etwa 10 *cc* der Diphenylaminlösung mit 1 *cc* Chloratlösung (im Verhältniss weniger von der ersteren anzuwenden, ist nicht zu empfehlen); es färbt sich dann zunächst die Grenzzone und beim Umschütteln die ganze Flüssigkeit schön blau. Im zweiten Falle erhält man die schönste Erscheinung, wenn man einen an einem Glasstabe hängenden Tropfen der zu prüfenden Lösung vorsichtig auf die Oberfläche der Diphenylaminlösung bringt, deren Menge ungefähr 1 *cc*

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **5**, 283; **6**, 1512.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **15, 2086.

***) Diese Zeitschrift **11**, 461.

betrage; man sieht alsdann das durch den auffallenden Tropfen hervorgerufene, radial gezeichnete Ringsystem nach Verlauf einer halben bis ganzen Secunde, während es sich weiter ausbreitet, eine prachtvolle, blaue Färbung annehmen; nur der das Ganze umspannende, schmale Ring ist grünlich gefärbt und charakterisirt dadurch die Chlorsäure, namentlich der Salpetersäure gegenüber, welche ein von hellblauem Ringe eingefasstes Farbenbild gibt.

Die blaue Färbung ist übrigens vergänglich: sie wird entweder bald blasser und verschwindet dann, wie es scheint, unter weiterer Oxydation an der Luft gänzlich, oder sie geht bei concentrirteren Lösungen in Grün über.

Am schönsten und reinsten tritt die Reaction bei Lösungen mit 0,1 bis 0,01 % $Cl\,O_5$ ein. Die relative Grenze der Empfindlichkeit ergab sich, auf $HO, Cl\,O_5$ bezogen, zu 1 : 1000000, bei der absoluten Quantität von 0,001 *mg* (Anwendung von 1 *cc*); die absolute zu 0,00025 *mg* bei der Verdünnung 1 : 100000 (Anwendung eines Tropfens). Die Reaction ist also reichlich so scharf, wie nach A. Wagner*) die Salpetersäurediphenylaminreaction; ganz entschieden aber schärfer, als die Chlorsäureanilinreaction, welche bei 1 : 10000 nur noch sehr schwach, bei 1:100000 nicht mehr eintritt.

II. Farbenreactionen anderer oxydirend wirkender Verbindungen mit Diphenylamin und Anilin.

Die zu den folgenden Versuchen verwandte Diphenylamin- respective Anilinlösung**) wurde so bereitet, dass je ein Theil der Base in 99 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst wurde.

Die speciellen Ergebnisse sind die folgenden:

1. Von den Halogensauerstoffsäuren geben unterchlorige Säure, Bromsäure und Jodsäure mit Diphenylamin blaue Färbungen. Mit Anilin liefert erstere, wie bekannt, ein violettes Blau; Brom- und Jodsäure färben sich mit Anilin violett. — Ueberchlorsäure färbt weder das eine, noch das andere Reagens.

2. Vanadin-, Chrom- und Uebermangansäure liefern mit Diphenylamin Blaufärbung, mit Anilin zuerst mehr oder weniger orangefarbige, dann violette Nüancen. Molybdänsäure gibt nur mit ersterer Base eine

*) Diese Zeitschrift **20**, 329.

**) Laar erhielt mit der nach der Vorschrift von Braun (a. a. O.) bereiteten Anilinlösung wenig zufriedenstellende Resultate.

schwache, blaue Färbung; Arsen-, Wolfram- und Oxalsäure geben keine Reactionen.

3. Von den Oxydverbindungen liefern die Eisenoxydsalze mit Diphenylamin eine blaue Färbung, mit Uebergängen, theils in Grün, theils in Violett; mit Anilin gibt nur Ferridcyankalium ein schwaches Orange, dem sich dann Violett beimischt. Mit Kupfer-, Quecksilber-, Zinn- und Platinoxydsalzen erhielt der Verfasser keine chromatischen Reactionen.

4. Superoxyde. Mit Diphenylamin färbt sich Wasserstoff- und Baryumsuperoxyd blau, Mangan- und Bleisuperoxyd grünlich; mit Anilin liefern die beiden ersteren Körper keine, die beiden letzteren allmählich blaue Färbung.

Aus den mitgetheilten Thatsachen geht hervor, dass das Diphenylamin ein sehr empfindliches Reagens, wie auf Salpetersäure, so auch auf Chlorsäure ist. Es erfordert jedoch, ebenso wie das Anilin, Vorsicht bei der Anwendung in diesem Sinne.

Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds in der analytischen Chemie liegt von Alex. Classen und O. Bauer*) eine ausführliche Abhandlung vor, in welcher dieselben das Wasserstoffsuperoxyd als ein ebenso bequemes, wie energisches Oxydationsmittel empfehlen.

Bei ihren Versuchen fanden die Verfasser, dass das Hydrogenium peroxydatum purissimum medicinale des Handels für analytische Arbeiten nicht genügend rein sei und bedienten sich daher einer 3—4 procentigen Wasserstoffsuperoxydlösung, welche auf ihre Veranlassung die chemische Fabrik von Dr. Carl Roth & Comp. in Berlin, entweder mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert, darstellt.

Bekanntlich zersetzt Wasserstoffsuperoxyd Schwefelwasserstoff unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Schwefel:

$$HO_2 + HS = 2\,HO + S$$

Die Reaction verläuft jedoch nicht nach obiger Gleichung, wenn man Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung einwirken lässt. Versetzt man Schwefelammonium oder Schwefelnatrium mit Wasserstoffsuperoxyd, so tritt sehr bald Erwärmung und nach und nach vollständige Entfärbung ohne jede Abscheidung von Schwefel ein; wie die Untersuchung ergab, hatten sich hierbei schwefelsaures und unterschwefligsaures Salz

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16**, 1061.

gebildet. Nimmt man aber die Einwirkung nicht in der Kälte vor, sondern erhitzt nach dem Hinzufügen von Wasserstoffsuperoxyd einige Zeit zum Sieden, so enthält die Lösung nur schwefelsaures Salz. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine mit Ammoniak, kohlensaurem Natron- oder Kalilauge stark alkalisch gemachte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd kann man an der Eintrittsstelle die vorübergehende Bildung von Schwefelammonium, Schwefelnatrium oder Schwefelkalium beobachten, aber auch hier tritt vollständige Oxydation zu Schwefelsäure ein.

Die Verfasser haben weiter das Verhalten von Auflösungen von Schwefelzinn in Schwefelammonium, sowie von Schwefelantimon und Schwefelarsen in demselben Lösungsmittel gegen Wasserstoffsuperoxyd geprüft und gefunden, dass dasselbe zunächst oxydirend auf das Schwefelammonium einwirkt, und vorübergehend Niederschläge von Zinnsulfid, Schwefelantimon und Schwefelarsen entstehen. Setzt man aber einen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd zu und erwärmt, so geht das Zinnsulfid quantitativ in unlösliches Oxyd, das Schwefelantimon theilweise in unlösliches Oxyd, theilweise in eine lösliche Antimonverbindung und schliesslich das Schwefelarsen quantitativ in lösliches arsensaures Salz über. Bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Natriumzinnsulfid bleibt, je nach der Menge von Schwefelnatrium, welche zur Bildung des Sulfosalzes angewandt wurde, entweder die ganze oder doch die grösste Menge des Zinns in Lösung.

Das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen Schwefelammonium, respective das Verhalten von Schwefelwasserstoffgas gegen ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung lässt sich also zunächst in der qualitativen und quantitativen Analyse zur Zerstörung dieser Verbindungen, ferner in der quantitativen Analyse zur Bestimmung von gelöstem und gasförmigem Schwefelwasserstoff verwerthen. Man kann weiter mit Hülfe dieses Reagenses die Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen ausführen, indem man, wenn die Schwefelmetalle durch ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung vollständig zersetzt werden, direct die gebildete Schwefelsäure ermittelt. Liegen Gemenge von Schwefel und Schwefelmetall vor, oder wird ein Schwefelmetall von ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung nicht vollständig zersetzt, entwickelt aber das in Betracht kommende Schwefelmetall beim Erwärmen mit Salzsäure bestimmte Mengen Schwefelwasserstoff, so lässt sich der mit dem Metall verbundene Schwefel und somit auch indirect dieses in der Art be-

stimmen, dass man in einem geeigneten, noch zu besprechenden Apparate die zu untersuchende Substanz mit Salzsäure zersetzt, den ausgetriebenen Schwefelwasserstoff mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung oxydirt und die gebildete Schwefelsäure ermittelt. In gleicher Weise, wie Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelalkalien durch Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen oxydirt werden, wird auch schweflige Säure oder die Lösung eines Sulfids vollständig in Schwefelsäure, respective schwefelsaures Salz umgewandelt.

Aus dem Vorstehenden ergeben sich folgende Anwendungen:

Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff.

Es wurden gleiche Mengen einer Chlornatriumlösung mit beliebigen Mengen von Schwefelwasserstoffwasser versetzt, eine ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung *) zugefügt und so lange gekocht, bis alles überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zersetzt war, was man daran erkannte, dass sich keine Sauerstoffbläschen mehr in der Flüssigkeit zeigten. Es wurde dann mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure versetzt und das Chlorsilber wie gewöhnlich bestimmt. Die angewandte Menge Chlornatriumlösung lieferte bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff 0,5455 und 0,5460 *g* Chlorsilber. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff führten die Verfasser 6 Beleganalysen aus und ergibt sich aus denselben als Mittel 0,5460 *g* Chlorsilber.

Bestimmung der Jodwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff.

Wendet man in diesem, wie in dem vorhergehenden Fall eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd an, so bewirkt das entstandene salpetrigsaure Ammoniak beim Ansäuern mit Salpetersäure Abscheidung von Jod. Man fügt deswegen zu der Flüssigkeit, in welcher die Jodwasserstoffsäure zu bestimmen ist, kohlensaures Natron und Wasserstoffsuperoxyd, kocht zur Zerstörung des Ueberschusses, setzt zuerst salpetersaures Silberoxyd hinzu und säuert dann mit Salpetersäure schwach an.

Die Jodnatriumlösung lieferte direct 0,2740 und 0,2730 *g* Jodsilber. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff ergab sich im Mittel von 5 Versuchen 0,2738 *g* Jodsilber.

---

*) Die zur Verwendung kommende Wasserstoffsuperoxydlösung muss natürlich mit Schwefelsäure bereitet sein.

Bestimmung der Bromwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff.

Es wird genau wie bei der Bestimmung der Jodwasserstoffsäure neben Schwefelwasserstoff verfahren. Die Bromnatriumlösung, welche 0,6395 und 0,6390 *g* Bromsilber ergab, lieferte bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff im Mittel von 6 Versuchen 0,6391 *g* Bromsilber.

Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen durch directe Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

Diese Methode ist bei dem Antimontrisulfid und den Schwefelverbindungen des Arsens, Kupfers, Zinks und Kobalts anwendbar. Die Verfasser theilen mit Arsen- und Antimontrisulfid ausgeführte Beleganalysen mit.

Reines, getrocknetes Arsentrisulfid wurde in Ammoniak gelöst, mit etwa 50 *cc* Wasserstoffsuperoxydlösung *) versetzt und zur Vertreibung des Ueberschusses an letzterem gekocht. In der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums ausgefällt. Die Rechnung ergibt 39,03 % Schwefel; gefunden wurde im Mittel von 10 Versuchen 39,00 %.

Dass bei der Oxydation mittelst Wasserstoffsuperoxyds nur Arsensäure gebildet wird, haben Classen und Bauer durch besondere Versuche bestätigt, indem sie die entstandene Arsensäure als arsensaure Ammon-Magnesia, respective pyroarsensaure Magnesia bestimmten. Die Theorie verlangt 60,97 % Arsen; erhalten wurde im Mittel von 3 Versuchen 60,96 %.

Die unter Anwendung von Antimontrisulfid ausgeführten Beleganalysen gaben gleichfalls äusserst zufriedenstellende Resultate; Antimonpentasulfid hingegen wird von Wasserstoffsuperoxyd nur unvollständig oxydirt.

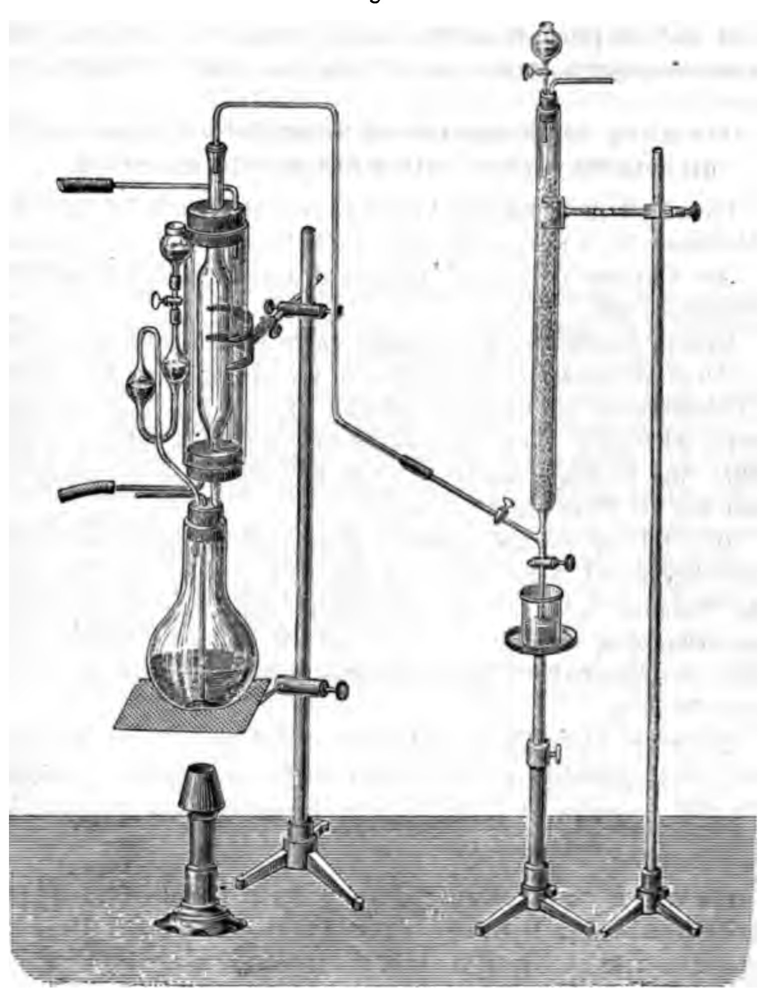
Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen durch Oxydation des mit Säure entwickelten Schwefelwasserstoffs mit Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Ausführung der Bestimmungen benutzten die Verfasser einen Apparat, dessen Anordnung Fig. 38 S. 216 zeigt.

*) Die Wasserstoffsuperoxydlösung muss natürlich mit Salzsäure angesäuert sein.

Das kleine Kölbchen, welches zur Aufnahme des zu zersetzenden Schwefelmetalls dient, ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. In die eine Durchbohrung reicht das Abzugsrohr, in die

Fig. 38.



zweite ein Trichterrohr und in die dritte ein für Kohlensäuregas bestimmtes Einleitungsrohr. Das Abzugsrohr ist mit einem Kühler umgeben, welcher zur Condensation der Salzsäure dient, und steht in Verbindung mit einem zweiten, aufrecht stehenden Glasrohre, welches mit

Glasperlen gefüllt ist, und in welchem das Schwefelwasserstoffgas durch beständig herabtropfendes Wasserstoffsuperoxyd oxydirt wird. Die im Glasrohre sich ansammelnde Flüssigkeit kann durch einen Glashahn abgelassen werden. Um allen Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit und dem Apparate in die mit Glasperlen gefüllte Röhre überführen zu können, steht das Einleitungsrohr mit einem Kipp'schen Kohlensäureapparat in Verbindung.

Man bringt die zu zersetzende Substanz in das Kölbchen, lässt durch das Trichterrohr etwa 50 *cc* verdünnte Salzsäure zufliessen und dann einen mässig starken Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit streichen. Gleichzeitig lässt man aus dem Tropftrichter Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung*) in die mit Glasperlen gefüllte Röhre tropfen und stellt weiter den Glashahn am unteren Ende der Röhre so ein, dass die Röhre zu einem Drittel mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Den Inhalt des Kölbchens erhitzt man nun zum Kochen. Nach 15—20 Minuten ist die ganze Operation beendet. Nach dem Ausspülen der Absorptionsröhre mit Wasser säuert man die in einem bedeckten Becherglase befindliche Flüssigkeit vorsichtig mit Salzsäure an, kocht zur Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und fällt mit Chlorbaryum. Der hierbei sich ergebende Niederschlag von schwefelsaurem Baryt soll sich rasch absetzen und besonders leicht filtriren.

Die Verfasser wandten die eben beschriebene Methode mit durchaus zufriedenstellendem Resultat bei Schwefeleisen, Schwefelcadmium, Zinnsulfid, Antimontrisulfid und Antimonpentasulfid an. Da die Versuche bezüglich der beiden letzteren Verbindungen auch sonst interessante Details bieten, will ich genauer auf dieselben eingehen.

Bestimmung von Antimontrisulfid.

Zu der ersten Reihe von Versuchen wurde reines wasserfreies Antimontrisulfid angewandt.

Bei der zweiten Reihe von Versuchen wurde in der Art verfahren, dass das Trisulfid aus der Lösung in Schwefelnatrium**) mit verdünnter

---

*) An Stelle einer ammoniakalischen Lösung lässt sich auch eine mit kohlensaurem Natron oder Kali- oder Natronlauge versetzte Lösung benutzen.

**) Eine gesättigte wässerige Lösung von krystallisirtem Natriummonosulfid ist nach den Angaben der Verfasser dem Schwefelammonium bei Weitem vorzuziehen, da die Sulfide von Zinn, Antimon und Arsen in ersterem viel leichter löslich sind, als in letzterem.

Schwefelsäure abgeschieden und der Niederschlag von Sulfid und Schwefel sammt Filter in das Kölbchen gebracht wurde.

Die in reinem Antimontrisulfid enthaltene Menge Schwefel beträgt 28,23 %.

Erhalten wurde:

bei der ersten Versuchsreihe im Mittel von 6 Versuchen 28,24 %
(Minimum 28,18 — Maximum 28,37);

bei der zweiten Versuchsreihe im Mittel von 5 Versuchen 28,19 %
(Minimum 27,90 — Maximum 28,49).

Da Arsentrisulfid durch verdünnte Salzsäure nicht zersetzt wird, so versuchten die Verfasser, ob sich die beschriebene Methode zu einer Bestimmung von Antimontrisulfid neben Arsentrisulfid benutzen lasse; die Versuche, welche mit einem Gemenge von Arsen- und Antimontrisulfid ausgeführt wurden, ergaben jedoch sehr wenig zufriedenstellende Resultate.

Bestimmung von Antimonpentasulfid.

Antimontrisulfid zersetzt sich mit Salzsäure unter Entwicklung von 3 Aequivalenten Schwefelwasserstoff:

$$Sb\,S_3 + 3\,H\,Cl = Sb\,Cl_3 + 3\,H\,S.$$

Antimonpentasulfid zersetzt sich mit Salzsäure unter Freiwerden einer gleichen Menge Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel:

$$Sb\,S_5 + 3\,H\,Cl = Sb\,Cl_3 + 3\,H\,S + 2\,S.$$

Sofern es sich also um die Bestimmung von Antimon in Niederschlägen handelt, ist es gleichgültig, ob der zu zersetzende Niederschlag aus Tri- oder Pentasulfid oder aus einem Gemenge beider besteht; es entsprechen 3 Aequivalente Schwefelwasserstoff einem Aequivalent Antimon.

Die Verfasser stellten nun verschiedene Präparate von Antimonpentasulfid dar und zwar:

1) nach der Vorschrift von R. Bunsen;*)
2) in ähnlicher Weise, nur oxydirten sie die alkalische Lösung statt mit Chlor, wie Bunsen vorschreibt, mit Wasserstoffsuperoxyd;
3) durch Fällen von reinem Natriumsulfantimoniat mit einer verdünnten Säure.**)

*) Liebigs's Ann. d. Chem. **192**, 305. Diese Zeitschrift **18**, 265.

**) Da die Angaben, wie sich Goldschwefel Schwefelkohlenstoff gegenüber verhält, sehr auseinandergehen — Mitscherlich konnte 2 Aequivalente, Braun

Sämmtliche zur Analyse bestimmte Präparate wurden vorher bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die den 3 Aequivalenten Schwefelwasserstoff entsprechende Menge Schwefel beträgt 23,76 % = 60,39 % Antimon.

Gefunden wurde:

I.	II.
Schwefel.	Schwefel.
($Sb S_5$ nach Bunsen.)	($Sb S_5$ durch Oxydation mit $H O_2$.)
23,84 % (= 60,59 % Sb.)	23,70 % (= 60,39 % Sb)
23,96 » (= 60,89 » »)	23,66 » (= 60,14 » »)
23,96 » (= 60,89 » »)	

III.
Schwefel.
(Goldschwefel.)

23,95 % (= 60,87 % Sb)
23,98 » (= 60,94 » »)
24,06 » (= 61,15 » »)

Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure in Sulfiten, respective Hyposulfiten.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure in einem Sulfit wird genau wie zur Bestimmung des Schwefels in einem Schwefelmetall verfahren.

Enthält das Sulfit kein Sulfat, so kann die Ueberführung durch directe Einwirkung einer alkalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd geschehen. Im anderen Fall treibt man die schweflige Säure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure aus und oxydirt die schweflige Säure wie Schwefelwasserstoff.

Schwefligsaurer Baryt enthält 29,40 % schweflige Säure; erhalten wurde:

---

1 Aequivalent und Rammelsberg nur etwa 2% Schwefel extrahiren (Graham-Otto's Lehrb. d. Chemie, 4. Aufl., 2. Band, 3. Abtheilung, p. 689,) — so untersuchten die Verfasser das Verhalten obigen Goldschwefels gegen Schwefelkohlenstoff. Das Präparat verlor durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff 9,63%. Das Verhalten des Goldschwefels ist um so mehr auffallend, als es nicht gelingt, den beiden anderen Präparaten mit Schwefelkohlenstoff Schwefel zu entziehen. Goldschwefel färbte sich ferner beim Trocknen bei 110° C. schwarz, welche Erscheinung bei den beiden anderen Präparaten nicht beobachtet wurde, selbst wenn man das Trocknen tagelang fortsetzte.

Schweflige Säure.
29,38 %
29,29 »
29,37 »

Unterschwefligsaures Natron wird bekanntlich durch Kochen mit Salzsäure nach folgender Gleichung zersetzt:

$$NaO, S_2O_2 + HCl = NaCl + HO + SO_2 + S.$$

Es lässt sich somit auch aus der unter Anwendung von unterschwefligsaurem Salz entwickelten schwefligen Säure die Menge der gebundenen unterschwefligen Säure berechnen. Die hierauf bezüglichen, mitgetheilten Beleganalysen sind überaus zufriedenstellend.

Die beschriebene Methode gestattet ferner die Bestimmung von unterschwefligsaurem, schwefligsaurem und schwefelsaurem Natron neben einander.

Man zersetzt die abgewogene Substanz mittelst Salzsäure im Apparate und bestimmt die schweflige Säure, welche dem Sulfit und Hyposulfit entspricht. Filtrirt man nun den im Kölbchen zurückgebliebenen Schwefel auf ein gewogenes Filter ab, so kann man aus dem Gewicht desselben die Menge des unterschwefligsauren Salzes berechnen (1 Aequivalent S entspricht 1 Aequivalent NaO, S_2O_2); in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Schwefelsäure. Das Sulfit ergibt sich jetzt, wenn man von der gefundenen Gesammtmenge an schwefliger Säure die von dem Hyposulfit herrührende in Abzug bringt.

Ueber die Trennung des Galliums von anderen Elementen hat Lecoq de Boisbaudran*) eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht; ich muss mich jedoch darauf beschränken, auf die Originale zu verweisen.

Ueber das Absorptionsspectrum der Uranoxydulsalze **) macht Clemens Zimmermann***) Mittheilungen, welche das bereits Bekannte ergänzen, respective berichtigen.

20 *cc* einer Lösung von schwefelsaurem Uranoxyd, welche in einem Cubikcentimeter 0,01569 *g* Ur_2O_3 enthielt, wurden in einem Kölbchen von etwa 5 *cm* Durchmesser mit Zink und 20 *cc* verdünnter Schwefel-

*) Compt. rend. **94**, 1154, 1227, 1439 u. 1625; **95**, 157, 410, 503, 703, 1192 u. 1332; **96**, 152, 1696 u. 1838; **97**, 66, 142, 295, 521, 623 u. 730.

) Vergl. hierzu Hermann W. Vogel, diese Zeitschrift **15, 329.

***) Liebig's Annalen **213**, 318; von dem Verfasser eingesandt.

säure so lange erwärmt, bis die grüne Farbe der Lösung die vollständige Reduction der Oxydverbindung zu schwefelsaurem Uranoxydul erkennen liess. Beobachtet man während dieses Vorgangs die Flüssigkeit mit dem Spectralapparate, so bemerkt man zunächst nach kurzem Erwärmen der Lösung mit Zink und Schwefelsäure einen schmalen Absorptionsstreifen im Grüngelb (59—65), welchem rasch solche im Roth, Blau und Violett folgen, so dass schliesslich Roth von 22—27 und 30—45 mit abnehmender Intensität, Grüngelb von 59—65, Blaugrün von 79—83, Cyanblau von 93—98, Violett von etwa 111—133 absorbirt ist. (Siehe Fig. I auf Tafel I.)

Bringt man dieselbe reducirte Uransalzlösung in einen Reagircylinder von etwa 1,5 *cm* Weite, so finden sich im Allgemeinen die dunklen Bänder des Spectrums verschmälert, vor Allem aber fällt ein neuer, schmaler, rother Streifen von 32—33 auf; alles Uebrige ist aus der Fig. II auf Tafel I ersichtlich.

Auch bei längerer Einwirkung des Zinks auf die Lösung von schwefelsaurem Uranoxydul bleibt deren Absorptionsspectrum unverändert, ein Beweis, dass eine weitere Reduction des gebildeten schwefelsauren Uranoxyduls n i c h t stattfindet.*)

Die Spectralreaction der Uranoxydulsalze, welche durch die Gegenwart von Chrom-, Eisen-, Zink-, Nickelverbindungen etc. nicht im Mindesten beeinträchtigt wird, ist so empfindlich, dass sich selbst sehr kleine Mengen von Uran mittelst derselben nachweisen lassen, indem die Absorptionsstreifen in Roth und Grüngelb auch bei sehr grosser Verdünnung der Lösung deutlich auftreten.

Lässt man auf Uranoxychlorid Zink und Salzsäure einwirken, so beobachtet man nach einigen Minuten anfangs verschleiert, später deutlich das Absorptionsspectrum der Uranoxydulsalze. In dem Maasse aber, in welchem sich weiterhin die Farbe der Flüssigkeit in eine schmutziggrüne etc. ändert, um schliesslich hyacinthroth zu werden**), nimmt auch das Spectrum eine andere Gestalt an. Das dunkle Band im Roth verbreitert sich von 30—50; von etwa 58 an tritt vollständige Absorption ein, so dass nur ein rothes und ein grünes Band vom Spectrum übrig bleiben. Allmählich vergrössert sich das erstere und theilt sich in zwei Streifen, von welchen der eine von 28—31 und der andere von

---

*) Vergl. Heft 1 dieses Jahrgangs p. 63.

**) Vergl. Heft 1 dieses Jahrgangs p. 64.

33—38 reicht, während der grüne Streifen sich von 54—58 erstreckt. (Siehe Fig. III auf Tafel I.)

Eine weitere Veränderung des Spectrums tritt nun nicht mehr ein. Wurde das Reactionsproduct, als die Lösung die vorstehenden optischen Eigenschaften zeigte, maassanalytisch bestimmt*), so ergaben die Resultate, dass sich Uransubchlorür $Ur_4 Cl_3$ gebildet hatte; man muss demnach das oben beschriebene Absorptionsspectrum als das dieser Verbindung eigene ansehen.

Behufs Feststellung einer Methode zur directen Bestimmung der Kohlensäure bei Gegenwart von Sulfiden, Sulfiten und Hyposulfiten der Alkalien haben M. Hönig und E. Zatzek**) zunächst das Verhalten obiger Schwefelverbindungen gegen Kaliumpermanganat studirt.

Die gewonnenen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

1. Die Hyposulfite der Alkalien***) werden in saurer Lösung durch übermangansaures Kali, sowohl in der Kälte, als auch in der Siedhitze, nur unvollkommen oxydirt und zwar um so unvollständiger, je grösser die Menge der freien Säure ist. Die neben der Schwefelsäure bei der Oxydation auftretende sauerstoffärmere Säure des Schwefels ist nach der Ansicht der Verfasser Unterschwefelsäure, da nur dieser allein die Eigenschaft zukommt, von Chamäleonlösung selbst in der Siedhitze nicht verändert und nur von den freien Halogenen in Schwefelsäure übergeführt zu werden.

In neutraler Lösung†) schreitet die Oxydation weiter vor wie in saurer, ist aber gleichfalls keine vollständige.††)

In alkalischer Lösung dagegen werden die Hyposulfite der Alkalien bereits in der Kälte vollständig in Sulfate übergeführt; und zwar sind,

---

*) a. a. O.

) Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften **4, 738; von den Verfassern eingesandt.

***) Vergl. hierzu L. Péan de Saint-Gilles, Ann. chim. phys. [3] **55**. 374. — Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften von Herm. Kopp und H. Will, 1858, p. 583.

†) Vergl. hierzu G. Brügelmann, Heft 1 dieses Jahrgangs p. 24.

††) Aus der Originalabhandlung von Hönig und Zatzek geht nicht hervor, ob sie diese Einwirkung in der Kälte oder in der Siedhitze vor sich gehen liessen. Wahrscheinlich versuchten sie in neutraler Lösung nur bei gewöhnlicher Temperatur mittelst Chamäleonlösung zu oxydiren, und ist es wohl diesem Umstande zuzuschreiben, dass Brügelmann, welcher bei Siedhitze oxydirte, zu einem abweichenden Resultate gelangte. Hz.

unabhängig von der Concentration der angewandten Chamäleonlösung, auf einen Theil unterschwefligsaures Natron ($NaO, S_2O_2 + 5$ aq.) 1,6366 Gewichtstheile übermangansaures Kali erforderlich. Die Zusammensetzung des bei der Reaction sich bildenden Niederschlags drücken die Verfasser durch die Formel $KH_3Mn_6O_{16}$ aus und stellen folgende Zersetzungsgleichung auf:

$$9(NaO, S_2O_2) + 12(KO, Mn_2O_7) + 12HO + KO, CO_2$$
$$= 4KH_3Mn_6O_{16} + 9(NaO, SO_3) + 9(KO, SO_3) + CO_2.$$

Nach der Gleichung würde zur Oxydation 1 Theil unterschwefligsaures Natron ($NaO, S_2O_2 + 5$ aq.) 1,7 Gewichtstheile übermangansaures Kali erfordern.

2. Die Sulfite der Alkalien werden nicht in der sauren, wohl aber in der neutralen wie in der alkalischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vollständig oxydirt. Die Menge des zur Oxydation erforderlichen übermangansauren Kalis ist abhängig von der Concentration der Chamäleonlösung und zwar wird um so weniger von derselben verbraucht, je verdünnter dieselbe ist.

3. Bei der Einwirkung des übermangansauren Kalis auf die Mono- und Polysulfide der Alkalien in der Kälte bilden sich Schwefelsäure, Trithionsäure und Schwefel; in der Kochhitze dagegen wird so gut wie aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt.

Auf obige Resultate gestützt, schlagen die Verfasser*) zur directen Bestimmung der Kohlensäure bei Gegenwart von Sulfiden, Sulfiten und Hyposulfiten der Alkalien folgendes Verfahren vor:**)

Die zu untersuchende Substanz wird in ein etwa 300 *cc* fassendes Kölbchen gebracht, welches mit einem zweifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist; durch die eine Bohrung führt ein mit einem Hahn versehenes Trichterrohr bis nahe an den Boden des Kölbchens, durch die andere Bohrung steht dieses der Reihe nach mit folgenden Apparaten luftdicht in Verbindung:

1. Mit einem eine verdünnte und schwach angesäuerte Chamäleonlösung enthaltenden Liebig'schen Kugelapparat;
2. mit einer mit Chlorcalcium gefüllten U-Röhre;

*) Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften 4, 733; von den Verfassern eingesandt.

) Vergl. auch R. Fresenius, diese Zeitschrift **10, 75 und Egidio Polacci, diese Zeitschrift **17**, 220.

3. mit einem mit Kalilauge (spec. Gew. 1,27) beschickten, vorher gewogenen Liebig'schen Kugelapparat;
4. mit einer mit Chlorcalcium gefüllten U-Röhre.

Nachdem die einzelnen Theile des Apparates zusammengefügt sind, und man sich in bekannter Weise von dem luftdichten Verschluss überzeugt hat, lässt man durch das Trichterrohr eine Chamäleonlösung*) unter vorsichtigem Umschwenken so lange einfliessen, bis die Lösung bleibend dunkelroth gefärbt erscheint. Hierauf wird die zur Zersetzung des Carbonates nothwendige Säure — man wendet verdünnte Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc., niemals aber Salzsäure an — eingeführt, der Hahn des Trichterrohres geschlossen und unter anfänglich sehr gelindem Erwärmen, das man allmählich bis zum schwachen Sieden der Flüssigkeit steigert, die Zersetzung des kohlensauren Salzes und die Austreibung der Kohlensäure beendet. Man unterbricht nun das Erhitzen, öffnet den Hahn des Trichterrohres, setzt dieses mit einer mit Kalilauge gefüllten Waschflasche in Verbindung und saugt $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde Luft durch den Apparat. Die Gewichtszunahme des mit Kalilauge gefüllten Liebig'schen Kugelapparates gibt direct die Menge der Kohlensäure an.

Das Einschalten des mit Chamäleonlösung gefüllten Liebig'schen Kugelapparates hat den Zweck, etwa sich bildende schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zurückzuhalten.

Von den angeführten Beleganalysen greife ich folgende heraus:

Aus einem Gemisch von 0,2550 *g* kohlensaurem Natron, 0,0940 *g* Schwefelkalium, 0,1380 *g* schwefligsaurem Natron und 0,1040 *g* unterschwefligsaurem Natron, welches mit 0,5080 *g* übermangansaurem Kali versetzt wurde, resultirte bei der Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure 0,1054 *g* Kohlensäure, entsprechend 41,33 %; berechnet 41,51 %.

Dass dieses Verfahren auch bei Gemengen der analogen Verbindungen der alkalischen Erden gute Resultate ergibt, zeigt nachstehender Beleg:

0,3614 *g* kohlensaurer Kalk, 0,4270 *g* schwefligsaurer Baryt und 0,4260 *g* unterschwefligsaurer Baryt, mit 0,5050 *g* übermangansaurem Kali versetzt, lieferten mit verdünnter Salpetersäure 0,1581 *g* Kohlensäure, entsprechend 43,75 %; berechnet 44,00 %.

Mit Hülfe dieser Methode lässt sich neben der Kohlensäure die Gesammtmenge des Schwefels, welche in den dem Carbonate beigemengten

*) 5 *g* im Liter enthaltend.

Schwefelverbindungen enthalten ist, in ein und derselben Portion bestimmen. Zu dem Ende wird nach der Bestimmung der Kohlensäure der Inhalt des Zersetzungskölbchens und des mit übermangansaurem Kali gefüllten Absorptionsapparates in ein Becherglas gespült, durch Zufügen von Salzsäure und Erwärmen das überschüssige übermangansaure Kali zerstört, gleichzeitig der entstandene Niederschlag gelöst und schliesslich nach dem Wegkochen des Chlors die Schwefelsäure in bekannter Weise gefällt. Selbstverständlich darf man in einem solchen Fall zur Zersetzung des kohlensauren Salzes bloss Salpetersäure oder Essigsäure anwenden.

Eine Reaction auf Schwefelwasserstoff gründet H. Caro auf die Bildung von Methylenblau; Emil Fischer*), welcher die Resultate Caro's mittheilt, bestätigt dieselben gleichzeitig.

Versetzt man eine saure Lösung von Para-Amidodimethylanilin mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, so entsteht bekanntlich Methylenblau.

Zur Ausführung der Reaction versetzt man nun, wenn es sich um den Nachweis von sehr wenig Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung handelt, dieselbe zunächst mit ungefähr $^{1}/_{50}$ Volumen rauchender Salzsäure, fügt einige Körnchen von schwefelsaurem Para-Amidodimethylanilin hinzu und sobald letztere gelöst sind, noch 1—2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit rein blau.

Der Zusatz der vielen Salzsäure hat den Zweck, die Bildung des rothen Farbstoffs zu verhindern, der entsteht, wenn Eisenchlorid auf Amidodimethylanilin in neutraler oder schwach saurer Lösung einwirkt. Die Empfindlichkeit der Reaction im Vergleich mit anderen gebräuchlichen Reactionen ergibt sich aus folgenden Versuchen:

1. 1 *l* Wasser, welches 0,00009 *g* Schwefelwasserstoff enthielt, wurde mit 20 *cc* rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,19), einigen Körnchen schwefelsaurem Para-Amidodimethylanilin (etwa 5 *mg*) und 2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung bei Zimmertemperatur versetzt. Nach einigen Minuten begann die Farbstoffbildung und erreichte nach etwa $^{1}/_{2}$ Stunde das Maximum. Die Flüssigkeit hatte dann eine starke, rein blaue Farbe angenommen und behielt dieselbe tagelang.

Dieselbe Menge Wasser, eben so viel Schwefelwasserstoff enthaltend, zeigt, ohne Zufügen von Salzsäure mit einigen Tropfen einer Lösung von

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 2234.

essigsaurem Bleioxyd versetzt, eine sehr schwache Braunfärbung; bei Gegenwart von freier Salzsäure bleibt aber diese Reaction vollständig aus.

2. 1 *l* Wasser, welches nur 0,0000182 *g* Schwefelwasserstoff enthielt und sich in einem Becherglas von $1\frac{1}{2}$ *l* Inhalt befand, wurde mit der gleichen Menge Salzsäure, schwefelsaurem Para-Amidodimethylanilin und einem Tropfen derselben Eisenchloridlösung versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde zeigte die Flüssigkeit, wenn man das Glas auf weisses Papier stellte und von oben hineinsah, noch eine sehr deutliche, rein blaue Färbung, die ebenfalls tagelang anhielt.

Essigsaures Bleioxyd gibt bei derselben Verdünnung mit Schwefelwasserstoff, auch bei Abwesenheit freier Säure, keine Reaction. Dasselbe gilt für Nitroprussidnatrium.

Das für die Probe nothwendige Para-Amidodimethylanilin lässt sich bekanntlich aus dem Nitroso- oder Nitrodimethylanilin gewinnen. Bequemer jedoch kann man es aus dem käuflichen Helianthin oder Orange III darstellen. Dieser Farbstoff zerfällt nämlich bei der Reduction in Sulfanilsäure und Para-Amidodimethylanilin. Die Reduction führt man zweckmässig so aus, dass man fein zerriebenes Helianthin mit etwa 5 Theilen Wasser und einem Ueberschuss von Schwefelammonium — je nach der Stärke 2—4 Theilen — übergiesst und nun auf dem Wasserbade erwärmt. *)

Das entstandene Amidodimethylanilin schüttelt man aus der Lösung mit Aether aus, entzieht der ätherischen Lösung das aufgenommene Schwefelammonium durch Schütteln mit wenig in Wasser aufgeschlämmtem Bleiweiss, filtrirt und versetzt die Aetherlösung vorsichtig mit einer ätherischen Lösung von concentrirter Schwefelsäure. Das neutrale Sulfat des Amidodimethylanilins scheidet sich dann als fast farblose, breiige Masse ab. Ein Ueberschuss an Schwefelsäure ist zu vermeiden, weil sonst das schlecht krystallisirende, saure Salz entsteht. Man giesst, respective filtrirt nun den Aether ab und erwärmt das Salz mit 4—5 Theilen absolutem Alkohol auf dem Wasserbade, bis sich dasselbe in feine, weisse Nadeln umgewandelt hat. Diese werden nach dem Erkalten filtrirt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst und auf dem Wasserbade getrocknet.

Das Präparat hält sich in verschlossenen Gefässen ganz unverändert, löst sich in Wasser mit sehr schwach brauner Farbe und ist für die beschriebene Probe rein genug.

*) 10 *g* Helianthin können so in 10—15 Minuten vollständig reducirt werden.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Eine Reaction auf Gallussäure hat Sydney Young*) mitgetheilt. Bringt man zu einer wässrigen Gallussäurelösung etwas Cyankaliumlösung, so entsteht eine prachtvoll rothe Farbe, welche beim Stehen wieder verschwindet und sich nur an der Oberfläche erhält. Beim Schütteln entsteht sie wieder und verschwindet nach einiger Zeit abermals. Sie lässt sich so etwa 15—20 mal wieder hervorbringen. Zuletzt bleibt die Lösung dauernd bräunlich gelb.

Reines Tannin gibt keine Färbung mit Cyankalium, das käufliche, welches fast immer etwas Gallussäure enthält, zeigt dagegen die Reaction, wenn auch nur schwach. Beim Schütteln einer Tanninlösung, welche eine ziemlich starke Färbung gab, mit Aether, bildeten sich 3 Schichten. Der durch Verdunsten der obersten Aetherschicht erhaltene, gelbe Rückstand gab, in Wasser gelöst, mit Cyankalium eine starke Rothfärbung. Die mittlere Schicht gab eine noch dunklere Farbe, während die untere syrupartige Tanninlösung eine erheblich schwächere Rothfärbung zeigte, als vor der Behandlung mit Aether. Durch viermaliges Ausschütteln mit Aether gelang es die Reaction ganz zum Verschwinden zu bringen und demnach die Gerbsäure ganz von Gallussäure zu befreien.

Für die Sclerotinsäure hat Valerian Podwissotzky**) eine neue Darstellungsmethode angegeben, auf welche ich hier nicht näher eingehen kann. Er hebt bei dieser Gelegenheit hervor, dass dieser Stoff, der nicht zu den Alkaloiden gehört, der wirksame Bestandtheil des Mutterkorns ist und dass von den im Mutterkorn vorkommenden Alkaloiden, dem Pikrosclerotin, welches der Verfasser in Gemeinschaft mit Dragendorff dargestellt hat, und dem von Tanret***) als Ergotinin beschriebenen, vom Verfasser Sclerokrystallin genannten, die dem Mutterkorn eigenthümlichen physiologischen Wirkungen nicht hervorgebracht werden. Auf die nichts Analytisches enthaltende Abhandlung kann ich im Uebrigen nur hinweisen.

---

*) Chem. News **48**, 31.

) Pharm. Zeitschrift für Russland **22, 393.

***) Vergleiche diese Zeitschrift **15**, 344; **20**, 119.

Ueber Farbenreactionen der Alkaloide. Karl Hock*) hat versucht die charakteristischen Färbungen, welche die verschiedenen Alkaloide beim Behandeln mit verschiedenen Reagentien zeigen, dadurch noch genauer zu präcisiren, dass er die Absorptionsspectren der entstehenden gefärbten Flüssigkeiten untersuchte.**)

Zu einer praktischen Verwerthung lassen sich dabei nur diejenigen Absorptionsspectren benutzen, die einzelne scharfe dunkle Linien zeigen, während die, bei welchen eine allgemeine Verdunkelung des ganzen Spectrums oder grösserer Theile desselben stattfindet, nicht hinreichend charakteristisch sind.

Der Verfasser bediente sich zu seinen Versuchen stets nur so kleiner Mengen, wie man sie auch sonst bei der Anstellung der Farbenreactionen nimmt, indem er durchschnittlich 0,01 *g* des Alkaloids mit 1 *cc* des Reagens' in einem Porzellanschälchen zusammenbrachte und, wenn die Farbenreaction eingetreten war, in einer kleinen Glaszelle vor das Spectroskop brachte. Bei allen Körpern prüfte er das Absorptionsspectrum der Färbung, welche durch concentrirte Schwefelsäure, durch Salzsäure, durch Erdmann'sche Mischung (etwas Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure) und durch Fröhde's Reagens (Lösung von 0,5 *g* molybdänsaurem Natron in 1 *cc* concentrirter Schwefelsäure) hervorgerufen wurde. Zeigte ein Alkaloid sonst noch eine besonders schöne Farbenreaction, so studirte Hock auch diese mit dem Spectroskop.

Die Ergebnisse dieser interessanten Versuche kann ich hier leider nicht wiedergeben und muss bezüglich derselben auf das Original verweisen.

Carl Arnold***) beschreibt das Verhalten der Alkaloide zu Phosphorsäure, zu Schwefelsäure und hierauf zu Kali und zu Schwefelsäure und salpetrigsaurem Kali.

Erhitzt man eine kleine Menge eines Alkaloids mit syrupdicker Phosphorsäure (erhalten durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid oder Metaphosphorsäure in officineller Phosphorsäure) unter Umrühren auf dem Wasserbade 5—10 Minuten (bei Aconitin 10—15 Minuten) lang,

---

*) Inaugural-Dissertation: „Ueber den Werth des Spectroskopes zur Ausmittelung organischer Gifte". Bern 1882, z. Th. auch Comptes rend. **93**, 849 und Arch. der Pharm. [3. R.] **19**, 358; vom Verfasser eingesandt.

) Vergl. auch A. Poehl (diese Zeitschrift **17, 408), der bereits auch die Anwendung des Spectroskopes empfiehlt.

***) Archiv der Pharmacie [3. R.] **20**, 561.

oder verdampft man über einer kleinen Flamme zur Trockne, so gibt Coniin eine grüne bis blaugrüne, Nicotin eine tiefgelbe bis orangerothe und Aconitin eine violette Färbung.

Die zweite Art von Farbenreactionen erhält man, wenn man ein Partikelchen des Alkaloides mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure verreibt, gelinde erwärmt und dann mittelst eines Capillarröhrchens unter Umrühren tropfenweise concentrirte (30—40 procentige) alkoholische, respective wässrige Kalilauge zusetzt, bis diese schliesslich im Ueberschuss vorhanden ist. Es treten dann folgende Reactionen auf:

	Alkoholische Kalilauge.	Wässrige Kalilauge.	
Atropin . .	farblos	farblos	
Aconitin . .	gelblich	gelblich	
Brucin . .	schmutzig gelb, nach dem Abspülen mit Wasser löst sich der Rückstand bei erneutem Zusatz von Wasser mit orangerother Farbe auf	durch röthlich in gelb	
Codeïn . .	farblos	durch röthlich in hellgrün und schmutzig weiss	Erhitzt man mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung, so gibt Codeïn die nacherwähnten Morphinreactionen.
Colchicin .	aus schmutzig gelb in's Citronengelbe	ebenso	
Delphinin .	durch röthlich in's Farblose	ebenso	
Digitalin .	aus braun in's Gelbliche	aus braun in's Schmutziggrüne, dann gelb und endlich schmutzig gelb	
Emetin . .	aus braun in's Gelbweisse	ebenso	

	Alkoholische Kalilauge.	Wässrige Kalilauge.	
Morphin .	aus dem Gelblichen in's Schmutzigröthliche, dann stahl- bis himmelblau, durch mehr Kalilauge nach kurzer Zeit schön kirschroth werdend. Wasser nimmt den Rückstand zum Theil mit rothvioletter Farbe auf, der unlösliche Theil wird schön blau bis blaugrün und löst sich mit dieser Farbe in neu zugesetztem Wasser	durch roth in schönes moosgrün, durch mehr Kalilauge schmutzig gelbbraun	Je stärker das Morphin mit Schwefelsäure erhitzt wurde, desto intensiver ist die blaue Färbung beim Zusatze der alkoholischen Kalilauge.
Narceïn . .	aus braungelb in's Braunrothe, dann in schön hellroth, durch mehr Kalilauge schmutzig weiss	ebenso.	
Narcotin.	Erhitzt man mit Schwefelsäure, bis gelbe Färbung oder die charakteristische violette Färbung entsteht, und setzt dann die Kalilauge zu, so tritt prachtvoll orangerothe Färbung auf, welche auf Zusatz von Wasser sich gelb löst	Verfährt man wie neben, so erhält man gummiguttgelbe Färbung, in Wasser löslich.	
Papaverin .	aus violett durch röthlich in's Farblose	aus violett in's Farblose.	

	Alkoholische Kalilauge.	Wässrige Kalilauge.	
Solanin .	aus gelb in's Blau- oder Rothviolette (besonders nach einigem Stehen deutlicher werdend), durch mehr Kalilauge weissgrau. Setzt man hierauf tropfenweise Schwefelsäure bis zum Ueberschusse zu, so entsteht bald kirschrothe Färbung, auf Zusatz von Wasser verschwindend	aus gelb in's Violette, dann grün, dann schmutziggelbbraun. Setzt man hierauf Schwefelsäure wie neben zu, so entstehen die gleichen Erscheinungen.	Am besten gelingt diese Reaction beim Lösen in kalter Schwefelsäure. Sobald beim Erwärmen das Solanin braune Färbung angenommen hat, tritt die Reaction nicht mehr ein.
Strychnin .	gelblich	sehr rasch durch orange in gelblich, dann grün, röthlich und schliesslich farblos.	
Veratrin . .	aus kirschroth in's Braunrothe	aus kirschroth in's Braungelbe, dann schmutzig-violett.	

Pikrotoxin, Cantharidin, Pilocarpin, Caffeïn, Nicotin und Coniin zeigen keine Farbenänderungen. Als besonders charakteristisch bezeichnet der Verfasser die Reaction des Narcotins mit alkoholischer Kalilauge, ferner die des Morphins und Codeïns. Die beiden letzteren unterscheiden sich von einander durch ihr Verhalten in der Kälte, während nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure beide dieselben Reactionen zeigen.

Beim Solanin kann die violette Färbung, welche bei mässigem Zusatz von alkoholischem Kali auftritt, bei zu reichlichem Zusatz leicht übersehen werden, doch ist das Verhalten des dabei entstehenden weissgrauen Niederschlages zu concentrirter Schwefelsäure charakteristisch.

Die dritte Art der erwähnten Reactionen führt Arnold in der Weise aus, dass er ein Partikelchen des betreffenden Alkaloides mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf einer weissen Porzellan-

platte zusammenbringt und hierauf in die Mischung successive einige Kryställchen von salpetrigsaurem Natron einrührt. Hierbei treten die unten angeführten Farben auf. Beim tropfenweisen Zusetzen von alkoholischer oder wässriger Kalilauge ändern sich diese Farben in der unten gleichfalls angegebenen Art. Beim Zusatz von salpetrigsaurem Kali zu concentrirter Schwefelsäure und nachherigem Zufügen alkoholischer Kalilauge entsteht schon an und für sich eine schön blaue Färbung, die jedoch beim Umrühren sofort wieder verschwindet.

Arnold erhielt auf die angegebene Art folgende Reactionen:

	Schwefelsäure und Natriumnitrit färben	Zusatz alkohol. Kalilauge färbt hierauf	Bei Anwendung wässriger Kalilauge ist die Färbung	
Aconitin .	schmutzig blassgelb	ebenso	braun bis braungelb	
Atropin.	tiefgelb bis orange	prachtvoll rothviolett, bald in blassrosa übergehend	farblos	Je mehr Natriumnitrit zugesetzt wurde, desto intensiver traten die Färbungen auf. Homatropin. hydrobromat. (Ladenburg) zeigte nach dem Verjagen des HBr durch Erwärmen mit Schwefelsäure dasselbe Verhalten wie Atropin
Brucin . .	gelborange	ebenso	schmutzig braun	
Codeïn . .	zuerst tiefgrün, allmählich stahlblauer Rand, bald das Ganze blaugrün, später braun	gelb	durch schmutzig grün in braun	viel Natriumnitrit erzeugt sofort tiefgrüne, dann in's Braune gehende Färbung
Colchicin .	schmutzig grün	gelb	durch schmutzig braungrün in gelb und rothbraun	
Delphinin.	rothbraun	schmutzig gelbweiss	durch röthlich in farblos	

	Schwefelsäure und Natrium-nitrit färben	Zusatz alkohol. Kalilauge färbt hierauf	Bei Anwendung wässriger Kali-lauge ist die Färbung	
Digitalin	aus braun in schmutzig kirschroth	schmutzig gelbgrau	braun	
Emetin. .	schwarzgrün	durch schmutzig braun in gelbweiss	durch roth in gelb und gelbbraun	
Morphin .	ähnliche, doch weniger deutliche Färbung wie Codeïn	tiefgelb	durch roth in schönes moosgrün, durch mehr Kalilauge schmutzig gelbbraun	viel Natriumnitrit bringt sof. tiefgrüne, dann in's Braune gehende Färbung hervor
Narceïn.	erst schmutzig braungrün, dann hellblauer, dunkler werdender Rand, allmählich wird die Mischung schön violett und geht dann in's Rothviolette bis Blutrothe über	gelb	durch orange in gelb und schmutzig braun	Erwärmt man die Mischung, sobald sich d. blaue Rand zeigt, ganz gelinde, so nimmt sie rasch ganz prachtvoll blauviolette Färbung an.
Narcotin	durch röthlich, grün und braun allmählich in's Kirschrothe	schmutzig orange	jeder einfallende Tropfen färbt grün, Ueberschuss der Kalilauge schmutzig grün	Erwärmt man Narcotin mit Schwefelsäure, bis es gelblich oder charakteristisch violett wird, und setzt hierauf Natriumnitrit zu, so tritt sofort prachtvoll kirschrothe Färbung auf.

	Schwefelsäure und Natrium-nitrit färben	Zusatz alkohol. Kalilauge färbt hierauf	Bei Anwendung wässriger Kalilauge ist die Färbung
Papaverin	schwarzgrün, am Rande bläulich	blaugrün, dann Stich in rothviolett, dann schmutzig röthlich weiss	durch schmutzig braun in's Gelbe
Solanin .	schmutzig braungelb	schmutzig gelb	durch braun in schmutzig braungelb
Strychnin	schmutzig gelb	prachtvoll orangeroth	durch braungrün in schmutzig rothbraun
Veratrin .	rothbraun	schmutzig braungelb	durch schmutzig grün in schmutzig braun.

Pikrotoxin, Cantharidin, Pilocarpin, Caffeïn, Nicotin, Coniin zeigen keine auffallenden Veränderungen. Die Reactionen des Atropins, Narceïns, Narcotins, Strychnins sind als ebenso schön wie charakteristisch zu bezeichnen. Ein Uebergang aus der durch die Schwefelsäure entstandenen Braunfärbung in's schmutzig aber deutlich Kirschrothe findet ausser beim Digitalin bei keinem andern der geprüften Alkaloide statt.

In einer zweiten Abhandlung bespricht Arnold*) das Verhalten der Alkaloide beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und Phenol und empfiehlt diese Reaction als besonders charakteristisch für das Narceïn.

Erwärmt man vorsichtig eine Spur dieses Alkaloids mit einigen Tropfen einer Mischung gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Phenol, so tritt zuerst eine gelbe, dann bräunliche und, sobald das Phenol zu verdampfen beginnt, eine schön kirschrothe, selbst bei fortgesetztem Erwärmen beständige Färbung auf, welche nach Zusatz einiger Tropfen Wasser schmutzig weissgelb wird.

Veratrin nimmt, ebenso behandelt, dieselbe schön kirschrothe

*) Repertorium der analytischen Chemie 2, 229.

Färbung an, wie beim Erwärmen mit Schwefelsäure allein, und diese Färbung ist der durch Narceïn hervorgerufenen sehr ähnlich. Beim Vermischen mit Wasser wird sie in Canariengelb umgewandelt.

Codeïn wird zuerst schmutzig rothviolett, bei weiterem Erwärmen schmutzig braun, Delphinin zuerst ziegelroth, bei weiterem Erwärmen rothbraun. Aconitin, Atropin, Brucin, Colchicin, Chinin, Cantharidin, Digitalin, Emetin, Narcotin, Papaverin, Pikrotoxin, Solanin und Strychnin werden bei gleicher Behandlung brassröthlich oder bräunlich gefärbt.

K. F. Mandelin*) hat das Verhalten der Alkaloide zu »Vanadinschwefelsäure« (einer Lösung von vanadinsaurem Ammon in Schwefelsäure) eingehend untersucht und die hierbei auftretenden Färbungen mit den durch Fröhde's Reagens, sowie durch concentrirte Schwefelsäure allein hervorgerufenen verglichen.

Der Verfasser benutzte Lösungen von vanadinsaurem Ammon in verschiedenen Schwefelsäurehydraten und von verschiedenem Vanadinsäuregehalt; für die meisten Versuche Lösungen von 1 Theil Vanadat in 200 Theilen Monohydrat, respective Bihydrat. Das weisse metavanadinsaure Ammon (von Kahlbaum in Berlin, salpetersäure- und chromsäurefrei) wurde zur Auflösung in einem sorgfältig gereinigten Mörser mit der Schwefelsäure zusammengerieben und dann in einer gut verschlossenen Glasflasche stehen gelassen. Die Reagenslösungen hielten sich beim Aufbewahren unverändert, nur bei der Colchicin- und Colchiceïnreaction mit der Lösung von 1 Theil Vanadat in 200 Theilen Monohydrat fand der Verfasser eine intensivere Wirkung des frisch bereiteten Reagens' gegenüber dem aufbewahrten.

Der Verfasser hat die Resultate seiner Untersuchungen in der folgenden Uebersichtstabelle zusammengestellt.**)

*) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland 22, 345.

**) Die in der Tabelle enthaltenen eingeklammerten Zahlen und Buchstaben beziehen sich auf die internationale Farbenscala von Radde.

Alkaloide.	Lösung des Vanadates in Schwefelsäuremonohydrat 1 : 200.	Lösung des Vanadates in Schwefelsäurebihydrat 1 : 200.	Reine Schwefelsäure*)	Fröhde's Reagens*)
Aconitin.	hellbraun bis braun	farblos	allm. roth bis violettroth	gelbbraun bis braun
Aspidospermin.	beim Neigen anfangs hellpurpur, dann gelbroth und beim späteren ruhigen Stehen vom Rande aus allm. schön purpurroth (25—26 o—n)	farblos	ebenso	ebenso
Beberin.	dunkelbraun	hellbraun mit Andeutung zur rothvioletten Färbung	bräunlich	vorübergehend rothviolett (23 n—m), dann rothbraun und später vom Rande aus schmutzig grün.
Berberin.	anfangs blauviolett, dann violett, rothviolett und später rothbraun	violett (23, l—h), dann mehr rothviolett (24, o—i) und später allm. braunroth bis kirschroth	gelb (7. q—o)	anfangs gelbbraun (7. l—i), bald dunkler bis fast schwarz werdend und später dunkelbraun (27—p—o).
Brucin.	vorübergehend gelbroth, dann rothorange (3, m) und bald entfärbt	ebenso	farblos	vorübergehend schön rosa, dann braun bis rothorange (3, m) und nach 2—3 Stunden vom Rande aus hell olivengrün (11. n—m).
Codeïn.	allm. grünblau bis blau, diese Reaction aber nur mit etwas grösseren Codeïnquantitäten eintretend	bald grünblau (17. g—f)	farblos	allm. grün (15. m), dann vom Rande aus blau und später gelb werdend.
Colchicin.	vorüberg. schön blaugrün (16 n—m), grün (15 n—m) und bald braun.	fast keine Reaction	hell orange (6. s—q)	vorübergehend grün (14. o—n), dann grüngelb (8. l—m).
Colchiceïn.				olivenfarbig (10. q.) dann grüngelb (8. m—l).

Cryptopin.	beim Neigen anf. gleichzeitig schön violett, grün und blau, dann dunkelviolett und später intensiv blau (18—19 g.)	prachtvolle Grünfärbung (15. l—h), die bald in blaugrün (16—17. n—l) und dann allm. in helleres Grün übergeht.	anfangs gelb, dann allm. schön violett (22. p—q)	beim Neigen anf. schnell vorübergehend rothviolett, dann intensiv blauviolett bis violettblau und gleichzeitig grün, später schön dunkelblau.
Delphinoidin.	rothbraun bis braun	geringe rothbraune Färbung	rothorange (3. n—m)	intensiv braunroth
Delphisin.	anfangs rothbraun, später beim Umrühren kirschroth (24. n—l)	anfangs rothbraun, später roth bis purpur (25)	rothorange (3. n—m)	braunroth, dann allm. intensiv kirschroth.
Emetin.	braun	ebenso	ebenso	braunroth bis braun und später allm. grün.
Gelsemin.	sofort prachtvoll purpur (25 n—g) bis rothviolett (24. n—l), später allm. erblassend.	prachtvoll purpur bis rothviolett (25—23. m—g), dann violett und grün und bald schön grün bis blaugrün (7—18. i—g).	gelbbraun, später gelbgrün	gelbbraun, später schwach violettroth.
Hydrastin.	vorübergehend carminroth (29. m—n)	carminroth (29—30 n), später in roth und gelbroth übergehend	farblos	ebenso
Morphium.	beim Neigen anfangs röthliche bis rothviolette Färbung, die dann blauviolett wird und bald erblasst	keine Reaction	farblos	sofort intensiv rothviolett (23—24. i—g), bald erblassend und dann allm. grün.

*) Ueber das Verhalten der wichtigeren Alkaloide gegen die reine concentrirte Schwefelsäure und gegen das Fröhde'sche Reagens vergleiche: Dragendorff „Die gerichtl.-chem. Ermittelung der Gifte". 2. Aufl. 1876, p. 134—136 und „Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen" 1882, p. 184.

Alkaloide.	Lösung des Vanadates in Schwefelsäuremonohydrat 1:200.	Lösung des Vanadates in Schwefelsäurebihydrat 1:200.	Reine Schwefelsäure.	
Narceïn.	anfangs braun, dann allm. violett (23 n) und später rothorange	hellbraun	gelborange bis braun, dann allm. gelbroth bis roth	bald intensiv grün (14. k—i), später olivengrün.
Narcotin.	zinnoberroth, dann rothbraun und später allm. intensiv carminroth (30. 1—m)	bald zinnoberroth (1. p.)	gelb und nach 24 bis 28 Stunden schön rosa bis violettroth	bald intensiv grün (15. 1—h) und dann allm. entfärbt.
Nepalin.	schmutzig rothbraun		allm. roth bis violettroth	gelbbraun
Nupharin.	beim Umrühren mit einigen Tropfen des Reagens' anfangs rothbraun, dann allm. schön violett und später blaugrün bis grün	ganz geringe rothviolette Färbung	orange	braun
Oxyacanthin.	beim Neigen schmutzig violett, dann rothbraun	beim Neigen rothviolett, dann braun	allm. bräunlich gelöst	sofort schön violett, (23. 1—d) dann rothbraun und später vom Rande aus allm. unter Gelbfärbung erblassend und dann olivengrün werdend.
…rin.	anfangs dunkel blaugrün, (15—16. h), dann allm. …hr blau (16—17. i—h).	farblos	ebenso	sofort grün (15. k) bis blaugrün (16. k), dann hellblau (20. q) und später vom Rande aus gelb werdend.
		…übergehend vio- … bis	blutroth (1. i—k)	anfangs blutroth, bald dunkler bis schwarz und nach einigen Stunden dunkelgrün (11. g—f).

Quebrachin.	beim Neigen blauviolett (21 h—g) dann allm. heller violett und später braun	ebenso, aber weniger intensiv und schnell vorübergehend		prachtvoll blauviolett (21. m—e), dann violettblau und später vom Rande aus olivengrün (12. m—h).
Solanin.	anf. gelborange, dann braun, später vom Rande aus kirschroth (24. i—g) und nach einigen Stunden schön violett (22. i - g)	anf. gelb bis orange, dann vom Rande aus allm. carmin (28 o—n) bis purpur (26 n—l), später kirschroth bis violett (22. k—g)	anf. braun, später am Rande geringe rothviolette Färbung zeigend	
Solanidin.	gibt eine dem Solanin fast ganz ähnliche Reaction, nur dass nach 24 Stunden hier eine blaugrüne, beim Solanin eine grünlichbraune Färbung sich einstellt.	ebenso wie beim Solanin, nur tritt die Carmin- bis Purpurfärbung hier schneller und dauernder ein	beim Neigen anf. braun, später am Rande grünliche und rothviolette Färbung zeigend	anf. orange (5—6 k—q), nach einigen Minuten am Rande geringe rothe bis rothviolette Färbung zeigend, später braun und nach 24 Stunden prachtvoll grün (16. k—g).
Strychnin.	vorübergehend violettblau (20 i—h) dann blauviolett (21 h—f), violett bis zinnoberroth (1. m - l)	prachtvolle Violettfärbung (22 - 23 i—h), dann rothviolett und orange	farblos	ebenso
Thebaïn.	rothorange		rothorange (3 m—n)	rothorange, dann braun und nach einigen Stunden olivengrün.
Veratrin.	anf. gelb, dann orange, carmin und allm. schön kirschroth bis violett (24. i—e später 23 g—f). Nach 24 Stunden intensiv purpur (25 i—g)	keine Reaction	anf. gelb, dann orange und carmin (28—27 n—l). Nach 24 Stunden purpur (25—o)	anf. gelb, dann braun und binnen einigen Minuten intensiv kirschroth (23—24. k—h).

Atropin, Caffeïn, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Chinamin, Conydrin, Coniin, Delphinin, Daturin, Duboisin, Hyoscyamin, Jaborin, Lykoctin, Meconin, Nicotin, Pilocarpin, Sparteïn und Theobromin geben mit Vanadinschwefelsäure keine, oder doch keine nennenswerthe Farbenreaction, nur bei einigen derselben tritt bei längerem Stehen eine mehr oder minder starke Grünfärbung ein. Diese Alkaloide geben auch mit concentrirter Schwefelsäure und mit Fröhde'schem Reagens keine erheblichen Farbenänderungen.

Besonderen Werth legt der Verfasser auf die Reactionen von Aspidospermin, Berberin, Kryptopin, Gelsemin, Narcotin, Solanidin, Solanin und Strychnin, da sie bei diesen Alkaloiden besonders empfindlich und charakteristisch ist. Ich kann von den Detailangaben hier nur einiges auf das Strychnin bezügliche anführen.

Das Strychnin lässt mit einigen Tropfen des Vanadats in Monohydrat 1 : 100 und 1 : 200 beim Neigen des Uhrglases, auf dem die Reaction vorgenommen wird, eine prachtvolle, fast momentan eintretende Blaufärbung erkennen, die bald in eine violette und später in eine zinnoberrothe, bis orange Färbung übergeht. Versetzt man die Säure, nachdem die zinnoberrothe Farbe schon eingetreten, mit ein wenig Kali- oder Natronlauge, so erhält man eine andauernde rosa- bis purpurrothe Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser noch schöner wird. Dieselbe tritt gleichfalls bei blossem Wasserzusatz ein und kann die Flüssigkeit auch mit einer grösseren Wasserquantität verdünnt werden ohne ihre Farbe einzubüssen.

Bei geringen Alkaloidquantitäten ist die Reaction in folgender Weise vorzunehmen: Das Alkaloid, oder der bei der Isolirung aus Leichentheilen etc. erhaltene Alkaloidrückstand wird mit einigen Tropfen des Reagens' übergossen, dann wird so lange gewartet, bis der Rückstand auf dem Uhrschälchen sich eben bläulich oder dunkler gefärbt zeigt, wozu nur wenige Augenblicke erforderlich sind. Darauf neigt man das Uhrschälchen ein wenig, damit sich die darauf befindliche Säure auf der einen Seite desselben ansammelt. In dem Augenblicke, wo die Vanadinschwefelsäure von dem Rückstand abfliesst, bemerkt man die Blaufärbung am schönsten.

Die Reaction zeigt sich auf diese Weise noch sehr deutlich bei nur 0,001 *mg* Strychnin und ist demnach empfindlicher als die bisher als die besten bekannten Reactionen (mit concentrirter Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali oder Ceroxyduloxyd).

Der Verfasser stellte weiterhin darüber Versuche an, ob durch die Gegenwart irgend eines anderen Alkaloides vielleicht die Reaction des Strychnins beeinträchtigt wird und wandte dabei die entweder neben Strychnin vorkommenden, oder als Gegenmittel wirkenden (zum Theil in recht grossen Mengen) an, ohne einen erheblich störenden Einfluss zu bemerken, jedenfalls ist derselbe geringer als bei Schwefelsäure mit Kaliumbichromat, Ceroxyduloxyd oder Kaliumpermanganat.

Keines der untersuchten Alkaloide *) gibt mit Vanadinschwefelsäure eine dem Strychnin gleiche Reaction. Auch die einigermaassen ähnlichen Reactionen des Berberins und Quebrachins sind hinsichtlich der Art und Aufeinanderfolge der Farbenübergänge doch deutlich davon unterschieden.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied des Strychnins gegenüber den anderen Alkaloiden besteht in dem durch Alkali hervorgerufenen Farbenumschlag zu Rosa bis Purpurroth, der sehr charakteristisch und auch bei vorsichtigem Natronzusatz sehr empfindlich ist.

Verfasser zieht aus seinen Versuchen über die Strychninreaction mit Vanadinschwefelsäure den Schluss, dass dieselbe in jeder Hinsicht die bis jetzt bekannten chemischen Reactionen des Strychnins übertrifft und zum gerichtlich-chemischen Nachweis desselben besonders empfehlenswerth ist.

Untersuchungen gefärbter ätherischer Oele mittelst des Spectralapparates hat Karl Hock **) ausgeführt um zu erforschen, ob sich so die verschiedenen, gleichartig gefärbten Oele unterscheiden liessen. Er fand bei allen blauen Oelen das nämliche Absorptionsspectrum, das deshalb seiner Ansicht nach von einem allen diesen Oelen gemeinsamen Körper herrührt. Eine Unterscheidung durch das Spectroskop ist deshalb nicht ausführbar.

C. H. Wolff ***) macht darauf aufmerksam, dass er das Absorptionspectrum des Kamillenöles bereits früher beschrieben habe.

Die Zusammensetzung der natürlichen Fette ausführlich zu untersuchen haben J. Alfred Wanklyn und William Fox †) begonnen.

*) Von dem Curarin und Geïspospermin, die sonst in ihren Reactionen viel Aehnlichkeit mit Strychnin haben, konnte der Verfasser das Verhalten gegen Vanadinschwefelsäure wegen Mangel an Material noch nicht studiren, stellt aber Mittheilungen darüber in Aussicht.

) Archiv der Pharmacie [3. R.] **21, 17 und 437.

***) Archiv der Pharmacie [3. R.] **21**, 361.

†) Chem. News **48**, 49.

Sie theilen über ihre Resultate vorläufig mit, dass nicht alle Fette Aether der Fettsäuren mit gewöhnlichem Glycerin seien, sondern dass eine Anzahl von Fetten Aether des Isoglycerins seien, eines mit dem gewöhnlichen Glycerin isomeren Körpers, der in freiem Zustande nicht existenzfähig ist und sich deshalb, sobald er abgeschieden werden sollte, zersetzt. Die Fette also, die Aether des Isoglycerins sind, liefern beim Verseifen kein Glycerin.

Die Einwirkung von Brom auf Cellulose und Stärke hat A. P. N. Franchimont*) untersucht. Er fand, dass bei vollständigem Abschluss von Feuchtigkeit das Brom weder auf Cellulose noch auf Stärke einwirkt. So brachte er z. B. getrocknetes Filtrirpapier mit Brom in Berührung und wusch nach 24 Stunden mit Chloroform aus. Das Papier erschien absolut unverändert. Ebenso verhielt sich eine Lösung von Brom in Chloroform sowohl gegen Filtrirpapier wie gegen Stärke. In feuchter Luft aber bildet sich Bromwasserstoffsäure, welche mit Brom zusammen auf die Stärke einwirkt. Es bildet sich dabei eine orangefarbige Verbindung, deren genaue procentische Zusammensetzung der Verfasser jedoch nicht ermitteln konnte.

Den Einfluss verschiedener Agentien auf die Zuckerbildung durch Diastase hat W. Dettmer**) studirt. Er fand, dass Kohlensäure beschleunigend wirkt, ebenso geringe Mengen von Citronensäure, Phosphorsäure und Salzsäure; grössere Mengen dieser Säuren dagegen verhindern die diastatische Wirkung. Carbolsäure beeinflusst, selbst in ziemlicher Menge, den Verlauf des Processes nur wenig. Kleine Mengen concentrirter Kalilauge verhindern die Zuckerbildung völlig, sehr geringe Alkalimengen verlangsamen den Process nur, ohne ihn ganz aufheben zu können.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen liegen wiederum eine ganze Reihe von Abhandlungen vor.

*) Receuil des travaux chim. des Pays-Bas **2**, 91; durch Chem. Centralblatt [3. F.] **14**, 514.

) Zeitschrift für physiol. Chemie **7, 1; durch Archiv der Pharmacie [3. R.] **21**, 448.

Thomas S. Gladding*) macht verschiedene Vorschläge um die von Johnson und Jenkins**) angegebene Art der directen Stickstoffbestimmung nach Dumas zu verbessern. Das Princip besteht, wie a. a. O. besprochen, darin, das Verbrennungsrohr durch Auspumpen mit einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe am Anfang von Luft zu befreien und dann auch mit Hülfe dieser Pumpe das Gas in einen Messcylinder überzuführen.

Der Verfasser modificirt zunächst den Apparat, indem er das Fallrohr der Pumpe etwas weiter nimmt als das das Quecksilber zuführende, und beide Röhren in einem Kork genau über einander befestigt. Es wird hierdurch ein sehr gleichmässiges und rasches Wirken der Pumpe herbeigeführt. Ausserdem stellt er das Niveaugefäss des Stickstoffaufsammlungsapparates so tief, dass auch während des Verbrennens, wenn also die Pumpe nicht in Thätigkeit ist, immer ein etwas geringerer Druck in dem Verbrennungsrohr herrscht als in der Atmosphäre.

Die Beschickung des Rohres hat Gladding auch etwas abgeändert, indem er statt des von Johnson und Jenkins vorgeschlagenen chlorsauren Kalis, welches meist überflüssig ist, und dessen Sauerstoff leicht nicht völlig von der Kupferschicht absorbirt wird, am hinteren Ende ebenfalls doppelt kohlensaures Natron anwendet. Durch mehrmaliges Auspumpen des Rohres und Erhitzen dieser hintersten Schicht von Natronbicarbonat verdrängt er am Anfang alle Luft, füllt hierauf den Gasmesscylinder neu mit Kalilauge und verfährt dann ganz wie Johnson und Jenkins auch.

Ueber die Stickstoffbestimmung nach Dumas hat Alfred Waage***) ebenfalls Bemerkungen mitgetheilt.

Die Entfernung der Luft gelingt nach den Beobachtungen des Verfassers durch einfaches, selbst sehr langes Durchleiten von Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur niemals vollständig. Auch durch wiederholtes Auspumpen mit einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe und Füllen des Rohres mit Kohlensäure lässt sich dieser Zweck nicht vollständig erreichen. Es bleibt nämlich auf der Oberfläche des Kupferoxyds etc. stets eine gewisse Luftmenge verdichtet, die erst bei höherer Temperatur entweicht. Der Verfasser fand dieselbe bei einigen Blanco-Versuchen

*) American chemical Journal 4, 42.
**) Vergl. diese Zeitschrift 21, 274.
***) Monatshefte für Chemie 4, 731.

(ohne Substanz) zu 1—2 *cc*, er gibt an, dass diese Luftmenge um so grösser ist, je mehr feinpulveriges Kupferoxyd angewendet wird.

Er erhielt auf folgende Weise die besten Resultate:

In einem Rohre von 100 *cm* Länge, das hinten ausgezogen war, folgten der Reihe nach 20—25 *cm* doppelt kohlensaures Natron, 8 *cm* körniges Kupferoxyd, dann höchstens 5 *cm* feines Kupferoxyd mit der Substanz,*) 40 *cm* körniges Kupferoxyd, eine Rolle aus Kupferdrahtnetz von 12 *cm* Länge und eine Rolle aus oxydirtem Kupferdrahtnetz von 8 *cm*. Es wurde nun zunächst durch Kohlensäure aus einem Entwicklungsapparate die Hauptmenge der Luft verdrängt, dann das Rohr hinten zugeschmolzen und seiner ganzen Länge nach erhitzt, mit Ausnahme der 10 *cm* wo sich die Substanz befand. Das doppelt kohlensaure Natron erhitzte man erst dann (und zwar nur schwach) wenn das Kupferoxyd bereits in dunkler Rothgluth war. Der grösste Theil des Natronbicarbonates muss für den Schluss der Operation aufgespart bleiben. Nun wurden die hinteren Flammen wieder ausgedreht, bis auf eine, welche sich zwischen der Substanz und dem doppelt kohlensauren Natron befand und ein Diffundiren, respective Destilliren der Substanz nach hinten verhindern sollte. Im übrigen wurde nun die Verbrennung wie gewöhnlich zu Ende geführt.

A. Goldberg**) hat versucht die Varrentrapp-Will'sche Methode durch eine im Rohre vorgenommene Reduction allgemeiner anwendbar zu machen und zwar bediente er sich, da die bisher vorgeschlagenen Reductionsmittel organischer Natur leicht ein Uebergehen unverbrannter Substanz herbeiführen und doch alle keine vollkommen befriedigenden Resultate lieferten,***) als Reductionsmittels des Zinnsulfürs, welches mit Natronkalk in der Glühhitze Wasserstoffgas entwickelt. Das Zinnsulfür wurde aus einer wässrigen Lösung von Zinnchlorür durch Schwefelwasserstoff gefällt und nach wiederholtem Auswaschen im Dampfschranke getrocknet. Beim Glühen mit Natronkalk wird es zu Zinnoxydnatron und zu Schwefelzinnschwefelnatrium oxydirt, indem sich gleichzeitig Wasserstoff entwickelt.

$$6\,Na\,\Theta H + 3\,Sn\,S = Na_2\,Sn\,S_3 + 2\,Na_2\,Sn\,O_3 + 6\,H.$$

*) Bei leicht verbrennlichen Substanzen und Flüssigkeiten kann man nach dem Verfasser das feinkörnige Kupferoxyd ganz weglassen.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16, 2546.

***) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 106 und 486; **21**, 412 und 584; **22**, 433 und **23**, 43.

Noch bessere reducirende Wirkungen als ein Gemenge aus gleichen Theilen Zinnsulfür und Natronkalk, übte eine derartige Mischung aus, zu der noch 5—10% Schwefel zugesetzt waren. Ein solches Gemenge liefert beim Glühen ausser Wasserstoff noch reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen von Kalisalpeter mit diesen Mischungen erhielt Goldberg statt **13,86 %** Stickstoff mit Natronkalk und Zinnsulfür 11—12,5, mit Natronkalk, Zinnsulfür und Schwefel 12,81 bis zu 13,53. Die Resultate sind also, wie man sieht, bei reinen Nitraten noch nicht ganz befriedigend, doch zeigt sich gegenüber dem Natronkalk allein eine erheblich grössere Umwandlung des mit Sauerstoff verbundenen Stickstoffs in Ammoniak.

Goldberg versuchte nun, ob sich nicht wenigstens in organischen Nitro-, Azo- und Diazoverbindungen der Stickstoff mit Hülfe dieser Mischungen bestimmen lässt und kam zu dem durch zahlreiche Analysen belegten Resultate, dass sich bei Nitro- und Azoverbindungen auf diese Weise völlig befriedigende Resultate erhalten lassen. Dagegen ist ihm eine Bestimmung des Stickstoffs der Diazoverbindungen auf diese Art nicht gelungen.

Bezüglich der eingehaltenen Versuchsbedingungen gibt der Verfasser an, dass er bei den Nitroverbindungen ein Gemenge von 100 Theilen Natronkalk, 100 Theilen Zinnsulfür und 20 Theilen Schwefel angewandt und die Verbrennung meist in einem 40—50 *cm* langen Rohre ausgeführt habe.*) Er beschickte sie so, dass hinten eine circa 5 *cm* lange Schicht groben Natronkalks eingefüllt wurde, dann folgte eine 15—20 *cm* lange Schicht des Gemenges, in dem die fein gepulverte Substanz mit dem Mischdraht möglichst gleichmässig vertheilt wurde, hierauf kamen 5—15 *cm* des Gemenges und vorn wieder grober Natronkalk. Das gebildete Ammoniak wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen und mit Barytlauge zurücktitrirt. Vor dem Titriren erwärmte er etwas um etwa gelösten Schwefelwasserstoff zu vertreiben. Es ist von Wichtigkeit, dass vorn eine 15—20 *cm* lange Schicht von Natronkalk bereits glüht, bevor die Substanz angewärmt wird. Auch die bajonnetförmig ausgezogene Spitze hinten muss von vornherein angewärmt werden um ein Destilliren der organischen Substanz nach hinten zu verhindern. Die Verbrennung erfordert meist etwa 1 Stunde Zeit. Am Schlusse saugte Goldberg etwa ein Liter Luft durch die Röhre.

*) Bei kohlenstoffreichen Mononitroverbindungen genügen bereits 30—40 *cm* lange Röhren.

Die Azoverbindungen bieten nach den Erfahrungen des Verfassers um so grössere Schwierigkeiten, je einfacher sie zusammengesetzt sind. Während sehr complicirt zusammengesetzte Azoverbindungen schon beim Erhitzen mit Natronkalk allein und in nicht sehr langen Röhren den gesammten Stickstoffgehalt in Form von Ammoniak ergeben, erhält man bei den einfacheren Azokörpern, selbst bei Anwendung eines Gemenges von Natronkalk und Zinnsulfür, nur dann richtige Resultate, wenn man eine mindestens 60 *cm* lange Röhre nimmt, sehr langsam und allmählich verbrennt und dafür sorgt, dass vor dem Anwärmen bereits eine 25 *cm* lange Schicht von Natronkalk im Glühen ist. Wenn man diese Vorsichtsmaassregeln nicht gebraucht, so sublimirt sehr leicht unverbrannte, Stickstoff enthaltende, organische Substanz in die Vorlage.

Bezüglich der Belegzahlen verweise ich auf das Original.

E. Dreyfus*) bedient sich, um in Düngemitteln, welche den Stickstoff sowohl in salpetersauren Salzen, als auch in organischen Verbindungen und in Form von Ammonsalzen enthalten, den Stickstoff zu bestimmen, folgender Methode.

1 *g* des gut durchgemischten Düngers wird in einer Schale mit concentrirter reiner Schwefelsäure übergossen und mit einer Bunsen'schen Gaslampe erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Auf diese Weise wird die Salpetersäure völlig ausgetrieben und die organische Substanz aufgelöst. Nach dem Erkalten setzt man kohlensauren Kalk zu bis die Masse ganz trocken und pulverig ist und sorgt durch Umrühren mit einem Platinspatel dafür, dass auch die an der Schale festhaftenden Theile von dem Kalk aufgenommen werden. Schliesslich mischt man mit Natronkalk, füllt in ein Verbrennungsrohr und bestimmt auf bekannte Weise den in Ammoniaksalzen und in organischen Verbindungen vorhandenen Stickstoff. Der in Form von Salpetersäure vorhandene Stickstoff wird für sich durch Erhitzen mit Eisenchlorür und Salzsäure und Auffangen des gebildeten Stickoxydes bestimmt, wobei man, um die Umrechnung von Volum auf Gewicht zu vermeiden, das aufgefangene Volum mit dem unter gleichen Umständen aus einer Normalsalpetersäurelösung erhaltenen Volum von Stickoxyd vergleicht. Der Verfasser führt Belege an, welche eine ausserordentlich grosse Genauigkeit der Methode darthun.**)

---

*) Bulletin de la société chimique de Paris **40**, 267.

) Vergl. zu dieser Methode die Vorschläge in dieser Zeitschrift **18, 486; **21**, 279 und **22**, 366.

In einem Anhang fügt Dreyfus einige Bemerkungen über die **Herstellung von Natronkalk** bei. Er macht darauf aufmerksam, dass man bei der Verwendung von eisernen Röhren den nach gewöhnlichen Vorschriften bereiteten Natronkalk nicht benutzen kann, weil er zu leicht schmelzbar ist und deshalb eine Reinigung des Rohres sehr erschwert.

Ausserdem empfiehlt er, um den im käuflichen Aetznatron vorhandenen Salpeter zu zerstören, der Substanz vor dem Eindampfen etwas Zucker zuzusetzen, dieser ist dann in der eingedampften Masse gleichmässig vertheilt und bewirkt dann beim Glühen vor dem eigentlichen Gebrauch eine Reduction des vorhandenen Salpeters.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Die Löslichkeit des Anilins in der Lösung eines Anilinsalzes hat A. Lidow*) bestimmt. In Wasser löst sich das Anilin nur sehr wenig, dagegen löst es sich in einer 50 procentigen wässrigen Lösung von salzsaurem Anilin fast in allen Verhältnissen. Schwächere Lösungen dieses Salzes lösen kleinere Mengen; so fand Lidow, dass bei 18° 100 Theile einer Lösung von salzsaurem Anilin auflösen:

bei	35 procentiger	Lösung	50,4	Theile	Anilin
«	30	«	39,2	«	«
«	25	«	18,3	«	«
«	12	«	5,3	«	«
«	5	«	3,8	«	«

Bei steigender Temperatur wird die Löslichkeit bedeutend grösser.

Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass manchmal eine derartige Lösung vom specifischen Gewicht 1,08 als Anilinöl verkauft werde, da sie diesem auch in Farbe und Geruch ähnlich sei.

Zur Bestimmung der Stärke in Nahrungsmitteln etc. schlägt C. Faulenbach**) vor, die Ueberführung in Zucker zuerst durch Diastase anzubahnen, nachdem alle Stärke gelöst ist von der nicht angegriffenen Cellulose abzufiltriren und dann durch Salzsäure die Ueberführung in Traubenzucker zu vollenden. Zur Herstellung der Diastase-

*) J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1883 (1) 424; durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16**, 2297.

) Zeitschr. für physiologische Chemie **7, 510; durch Chem. Centralblatt [3. F.] **14**, 632.

flüssigkeit werden 3,5 *kg* frisches Grünmalz in einem Mörser zerstossen, mit einer Mischung von 2 *l* Wasser und 4 *l* Glycerin übergossen und unter zeitweiligem Umrühren acht Tage stehen gelassen. Dann wird die Flüssigkeit von dem Unlöslichen abgepresst und filtrirt. 5 Tropfen dieser Flüssigkeit sollen zur Auflösung von 1 *g* Stärke ausreichen. Doch empfiehlt der Verfasser jedesmal 15 Tropfen zu verwenden, da diese erst 1 *mg* Zucker enthalten und man dann jedesmal einen Abzug von 1 *mg* an der schliesslich gefundenen Zuckermenge machen kann.

Zu den Analysen verwendet man zweckmässig nicht mehr als eine etwa 2 *g* Stärke enthaltende Substanzmenge. Zur vollständigen Ueberführung in Traubenzucker erhitzt der Verfasser schliesslich die Lösung mit 25 *cc* concentrirter Salzsäure drei Stunden lang auf dem Wasserbade. Die Zuckerlösung wird dann mit Natronlauge neutralisirt und mit Fehling'scher Lösung titrirt.

Die Diastaselösung soll sehr lange haltbar sein ohne sich in ihrer Wirksamkeit irgendwie zu verändern.

Ueber das Mitniederfallen des Traubenzuckers in dem Bleiessigniederschlage hat P. Lagrange*) Mittheilungen gemacht. Zur Bestimmung des Traubenzuckers im Rohrzucker wird nach den Angaben des Verfassers in Frankreich meist so verfahren, dass man einen Theil der Flüssigkeit, welche zum Zwecke der für die Gesammtzuckerbestimmung nöthigen Polarisation mit Bleiessig entfärbt ist, mit alkalischer Kupferlösung titrirt. Lagrange fand nun bei der Untersuchung verschiedener Zuckerarten die Reductionswirkung vor dem Entfärben mit Bleiessig sehr erheblich grösser wie nachher und schloss daraus, dass ein nicht unerheblicher Theil des Traubenzuckers in den Bleiessigniederschlag eingehe und zwar ein um so grösserer, je bedeutender der ganze Bleiessigniederschlag sei.

Durch directe Versuche bewies er schliesslich, dass dieser Niederschlag wirklich Traubenzucker enthält und dass demnach das oben angegebene übliche Verfahren keine richtigen Werthe liefern kann.**)

Ueber die Bestimmung des Rohrzuckers durch Polarisation nach dem Invertiren nach Clerget hat Casamajor eine ausführliche Auseinandersetzung gegeben, über welche ich in dieser Zeitschrift **22**, 584

*) Comptes rendus **97**, 857.

) Ueber die schädliche Wirkung des Entfärbens mit Bleiessig auf die Invertzuckerbestimmung durch Polarisation vergl. diese Zeitschrift **22, 484 u. 590.

berichtet habe. Alfred J. King*) macht darauf aufmerksam, dass die Polarisationen vor nnd nach dem Invertiren bei derselben Temperatur ausgeführt werden müssen, weil die Rotation des Invertzuckers sich ziemlich stark mit der Temperatur ändert.**)

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Luftuntersuchung. Die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft auf den zur Beobachtung des Venusdurchganges errichteten Stationen beschreiben A. Muntz und E. Aubin.***) Ich verfehle nicht auf diese Mittheilung aufmerksam zu machen, wenngleich dieselbe nur allgemein wissenschaftliches Interesse haben dürfte. Letzteres gilt auch von einer weiteren Arbeit derselben Autoren †) über die Vertheilung des Ammoniaks in der Atmosphäre.

Analyse der Milch. Zur Bestimmung des Rahmgehaltes der Milch benutzt A. Gawalovski ††) conische, nach Art der Erlenmeyer'schen Kölbchen geformte Flaschen, welche in der Glasstärke überall sehr gleichmässig gehalten sind. Die ziemlich steil zulaufenden Seitenwände tragen einen circa 3 *cm* breiten und 30 *cm* hohen cylindrischen Hals. Der untere Theil des Kölbchens fasst bis zur Halsverengung bei 15° C. $^1/_4$ Liter und trägt von da ab auf dem Halse 20 Theilstriche, deren Zwischenräume je 2,5 *cc* fassen und wieder in zehn Theile getheilt sind. Die Theilung ist roth gebeizt. Diesen Kolben füllt man mit der zu prüfenden Milch, setzt 2—3 hirsegrosse Stückchen

*) Chem. News **48**, 229.

) Vergl. hierzu meine Anmerkung, diese Zeitschrift **22, 584, wo ich ebenfalls auf diesen Umstand hingewiesen habe. W. F.

***) Comptes rendus **94**, 1651; **96**, 1793.

†) Comptes rendus **95**, 788.

††) Rundschau (Leitmeritz); vom Verfasser eingesandt.

wasserlösliches Anilinblau*) zu, schüttelt gelinde und stellt 24 Stunden an einen kühlen Ort. Durch das Anilinblau wird das Milchserum gefärbt, während die Butterkügelchen ungefärbt bleiben. Schliesslich stellt man das Kölbchen in ein Gefäss mit Wasser von 15° C. und liest nach $^1/_2$—1 Stunde die Rahmmenge ab.

S. P. Sharples**) analysirt nach einer seit 1874 von ihm angewendeten Methode die Milch, indem er 5 *g* Milch in einer Platinschale mit völlig ebenem Boden von 65 *mm* Durchmesser und 15 *mm* Höhe verdunstet, $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade, sodann 15 Minuten bei 105° C. trocknet und wägt. Die Schale wird dann mit Petroleumbenzin gefüllt und unter einer Glasglocke eine halbe Stunde lang stehen gelassen. Darauf giesst man den Petroleumäther vorsichtig ab, füllt wieder mit Petroleumäther und wiederholt die Extraction mit demselben noch zweimal. Die Schale wird dann bei 105° C. getrocknet und wieder gewogen; der Gewichtsverlust ergibt die Menge des vorhanden gewesenen Fettes. Den Rückstand äschert man ein und wiegt die Asche. Alles Rühren der Milch, bevor sie trocken ist, muss sorgfältig vermieden werden. Die mitgetheilten Analysen zeigen sehr gute Uebereinstimmung. Ein ganz ähnlicher Gang ist von William Johnston***) angegeben, nur extrahirt Johnston mittelst Aethers den im Platinschiffchen erhaltenen Verdunstungsrückstand mit Hülfe eines Extractionsapparates, welcher so eingerichtet ist, dass der Verdunstungsrückstand vor der eigentlichen Extraction über Nacht in Aether stehen bleibt. In Somerset House Laboratory — dem englischen Staatslaboratorium für Nahrungsmitteluntersuchungen — werden nach J. Bell's†) Angaben zur Bestimmung der Trockensubstanz 5 *g* Milch in einer Platinschale mit ebenem Boden auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet (ungefähr 3 Stunden) und das Austrocknen im Wassertrockenschränkchen bis zum constanten Gewicht fortgesetzt. Wendet man die vorgeschriebene Platinschale mit ebenem Boden an, so ist ein Zusatz von Sand zur Milch vor dem Verdunsten überflüssig; der Trockenrückstand bleibt in Gestalt einer dünnen Haut zurück. Durch Verbrennen dieses Rückstandes erhält man die Asche.

---

*) Wasserblau S. E. C. conc. von Berghoff & Cie. in Prag leistet gute Dienste.

) Chemical News **43, 228.

***) Chemical News **43**, 230.

†) The Analysis and adulteration of foods p. 2. — The Analyst **8**, 141.

Das trockene Nichtfett und das Fett werden bestimmt durch Verdunsten von 10 *g* Milch in einer einen Glasstab enthaltenden Platinschale von 3 inches (76,2 *mm*) Durchmesser und 1 inch (25,4 *mm*) Tiefe auf dem Wasserbade. Man verdunstet unter gutem Umrühren zur Trockne; der Rückstand soll weder zu feucht noch zu trocken sein, da in jedem von beiden Fällen das Fett nicht gut extrahirt wird. Ist der Rückstand zu trocken, so kann er sorgfältig mit sehr wenig Wasser oder Alkohol wieder befeuchtet werden. Der trockene Rückstand wird wiederholt mit Aether extrahirt, wobei derselbe mit dem Glasstabe möglichst gepulvert wird. Bei den drei letzten Extractionen wird warmer Aether verwendet. Die ätherische Lösung wird jedesmal durch ein kleines*) schwedisches Filter gegossen. Um die letzten Spuren Fett vom Filter zu entfernen, wird der oberste Theil desselben abgeschnitten und in kleinen Stückchen auf dem intact gelassenen unteren Theil des Filters mit etwas Aether gewaschen. Die ätherischen Auszüge werden verdunstet und der Rückstand im Wassertrockenschräunckchen bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der extrahirte Rückstand wird zuerst im Wasserbade 2 Stunden lang, schliesslich zwei Stunden oder länger im geschlossenen Wassertrockenschränkchen getrocknet bis zum constanten Gewicht. Diese Bestimmung fällt genauer aus, als die des Gesammt-Trockenrückstandes der Milch, doch sollten Fett und trockenes Nichtfett stets doppelt bestimmt werden.

Liegt s a u r e c o a g u l i r t e M i l c h vor, so muss berücksichtigt werden, dass dieselbe eine Gährung durchgemacht hat, in welcher Milchzucker in Milchsäure, aber auch zum kleinen Theil in Kohlensäure und Alkohol übergeführt worden ist. Letztere Umwandlung bedingt einen geringen Verlust an Trockensubstanz, da bei deren Bestimmung der gebildete Alkohol sich verflüchtigt, während die Kohlensäure nur zum kleinen Theil bei dem weiteren Verfahren gesättigt wird und zur Wägung gelangt. Dagegen gelangt die gebildete nicht flüchtige Milchsäure völlig zur Wägung, so dass deren Entstehung praktisch keinen Verlust an Trockensubstanz zur Folge hat. Eine Vermehrung des Fettgehaltes bei der Säuerung der Milch**) auf Kosten der Eiweisssubstanzen hat Verfasser nicht beobachtet. Allerdings erhält man nicht selten aus saurer Milch 0,05 % Fett mehr, als aus derselben Milch in unzersetztem Zu-

*) Nicht über $3^1/_2$ inches (98,9 *mm*) im Durchmesser.
) Vergleiche diese Zeitschrift **19, 366.

stande, doch rührt dies einerseits von der Verminderung des Nichtfettes durch Gährung, andererseits davon her, dass der Rückstand neutralisirter saurer Milch sich feiner zertheilen und daher besser extrahiren lässt. Saure Milch lässt sich nicht ohne erheblichen Verlust durch Zersetzung trocknen, zudem ist Milchsäure in Aether löslich. Will man exacte Resultate erhalten, so muss man dreimal 10—12 *g* der vorher durch Schütteln mit einem losen Knäuel Messingdraht gut gemischten Milch in drei Platinschalen abwiegen. Jede Portion sättigt man *genau* mit *reiner* Zehntel-Normal-Natronlauge und notirt die Mengen der verbrauchten Lauge. Der Inhalt von zwei, Glasstäbe enthaltenden Schalen wird nun unter Umrühren zur Consistenz einer dicken Paste verdunstet, die dritte Portion wird völlig getrocknet und der Trockenrückstand sowie die Asche bestimmt.

In den beiden ersten Portionen wird Fett und trockenes Nichtfett getrennt und gewogen wie bei süsser Milch. Gemäss der Gleichung

$$\mathrm{C_3\,H_6\,O_3 + Na\,OH = C_3\,H_5\,Na\,O_3 + H_2\,O}$$

muss von dem Gewicht der Trockensubstanz, sowie des trockenen Nichtfettes, für jeden Cubikcentimeter Zehntel-Normal-Natronlauge, welcher zur Neutralisation der betreffenden Milchmenge verbraucht war, 0,0022 *g* in Abzug gebracht werden. In der Asche findet sich das zugesetzte Natron als Carbonat wieder; von dem Gewicht derselben ist daher für jeden Cubikcentimeter zugesetzt gewesener Zehntel-Normal-Lauge 0,0053 *g* abzuziehen, um das Gewicht der Milchasche*) zu erhalten. Man kann die Menge des trocknen Nichtfettes keineswegs genau durch Subtraction des Fettes vom Gesammttrockenrückstande erhalten, denn die Bestimmung des letzteren ist noch ungenauer, als die des trockenen Nichtfettes.

Der Verlust an trocknem Nichtfett bei der Säuerung der Milch ist in der ersten Woche der Aufbewahrung verhältnissmässig am grössten. Er hängt allerdings etwas von den besonderen Umständen ab, unter welchen die Milch aufbewahrt worden war,**) doch kann man rechnen, dass innerhalb der ersten

7	Tage	die	Milch	0,24 %	trocknes	Nichtfett	verliert
14	»	»	»	0,34 »	»	»	»
21	»	»	»	0,41 »	»	»	»
28	»	»	»	0,48 »	»	»	»
35	»	»	»	0,55 »	»	»	»

*) In derselben wird das Chlor mit Zehntel-Normal-Silberlösung bestimmt.

**) Der Verlust entspricht meist der Menge der entstandenen Milchsäure.

Diese Zahlen sind das Mittel aus zahlreichen Versuchen, bei welchen Milch frisch und nach dem Verlauf bestimmter Zeit untersucht worden ist.

Bei Milch einzelner Kühe hat Verfasser 8—11 % trocknes Nichtfett, 1,92—6,87 % Fett, 0,62—0,87 % Asche gefunden, während bei Sammelmilch von Milchwirthschaften das trockne Nichtfett 8,5—9,91 %, das Fett 2,95—5,15 %, die Asche 0,63—0,78 % ausmachte. Der Chlorgehalt der Proben schwankte zwischen 0,08—0,14 %.

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass das specifische Gewicht der Milch, unmittelbar nach dem Verlassen des Euters, um $^1/_2$—1° niedriger ist, als einige Stunden später. Nach neueren Untersuchungen von Recknagel*) beginnt 2—3 Stunden nach dem Melken der Verdichtungsprocess, welcher sich, falls die Temperatur auf ca. 15° C. erhalten wird, zwei Tage hindurch mit abnehmender Geschwindigkeit fortsetzt.**) Die Stärke der vollen Verdichtung beträgt 0,8—1,5° Quevenne; sie ist um so grösser, je gehaltreicher die Milch ist. Die Ursache dieser von ihm unter verschiedenen Verhältnissen studirten Verdichtung sucht Recknagel in einem Quellen des Milchcaseïns.

Auf die Untersuchungen über Bestimmung der Trockensubstanz in der Milch von Schmidt-Mülheim***) und von M. Schmoeger†) kann hier nur aufmerksam gemacht werden; bemerkenswerth ist jedoch, dass beim Eintrocknen der Milch mit Sand in der Luft um 0,05—0,1 % höhere Resultate gefunden wurden, als beim Trocknen im Wasserstoffstrom.

Zur schnellen Bestimmung von Salicylsäure in Getränken, speciell Wein, schüttelt A. Rémont††) 10 *cc* des Untersuchungsobjectes mit 10 *cc* Aether, hebt 5 *cc* der Aetherlösung ab, lässt über 1 *cc* Wasser verdunsten, füllt auf 5 *cc* mit Wasser auf, giesst die Lösung in eine graduirte Röhre von 30 *cc* Inhalt und 15 *mm* lichter Weite und giesst in ein anderes, genau gleiches Rohr eine auf gleiche Weise aus ähnlicher Flüssigkeit mit bekanntem Salicylsäuregehalt (etwa von einem der zulässigen Grenze entsprechenden Gehalte) bereitete Lösung. In jede der beiden Röhren wird nun so viel verdünnte Eisenchloridflüssigkeit getropft, dass

*) Milchzeitung; durch Pharm. Centralhalle **24**, 479.

**) In den ersten 12 Stunden beträgt die Dichtigkeitszunahme $^1/_2$° Quevenne.

***) Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie **35**. Heft 1 u. 2, Pharm. Centralhalle **24**, 479.

†) Pflüger's Archiv **35**, Heft 7 u. 8, Pharm. Centralhalle **24**, 479.

††) Comptes rendus **95**, 787.

bei weiterem Zusatz die Intensität der Färbung sich nicht mehr vermehrt. Ein Ueberschuss an Eisenchlorid ist zu vermeiden, 3—4 Tropfen genügen gewöhnlich. Schliesslich vergleicht man die Intensität der Färbung in beiden Cylindern und berechnet aus dem Verhältniss derselben die Menge der im Untersuchungsobjecte vorhandenen Salicylsäure.

Das Verfahren soll auch für Fruchtsäfte anwendbar sein. Zur Prüfung von Milch schüttelt Rémont*) 20 *cc* derselben mit 2—3 Tropfen Schwefelsäure so heftig, dass das Coagulum gleichmässig vertheilt wird, fügt langsam 20 *cc* Aether zu und bewegt, so dass der Aether nur zum Theil emulgirt wird. Nach dem Absetzenlassen werden 10 *cc* Aether in einem Reagircylinder verdunsten gelassen, welcher bei 10 *cc* Inhalt eine Marke trägt. Der im Reagircylinder zurückbleibende fetthaltige Rückstand wird mit 10 *cc* Alkohol von 40 % gekocht. Nach dem Erkalten bringt man auf 10 *cc*, mischt, filtrirt 5 *cc* ab und prüft die so erhaltene Lösung colorimetrisch in der oben beschriebenen Weise, indem man die Färbung mit derjenigen vergleicht, welche man aus Milch mit bekanntem Gehalt an salicylsaurem Natron erhalten hat.

Zur Bestimmung von Salicylsäure in Butter kocht man 10 *g* der letzteren mit 50 *cc* 40 procentigem Alkohol aus und prüft die erhaltene Flüssigkeit colorimetrisch.

Zum Nachweise der Salicylsäure empfiehlt die Chemiker-Zeitung bei Flüssigkeiten Ansäuern mit Schwefelsäure und weitgehende Destillation, bei festen Körpern, z. B. Butter, Destillation im Dampfstrome. Die Destillate werden mit Eisenchlorid geprüft. Aus verdünnten Lösungen geht die Salicylsäure nicht so leicht über, wie aus concentrirten. Mit Alkoholdämpfen ist die Salicylsäure nicht flüchtig, bei Gegenwart von Tannin muss mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert werden. Bei Gegenwart geringer Spuren Salicylsäure soll man grössere Mengen Destillat mit Ammoniak sättigen, zur Trockne dunsten, den Rückstand in wenig Wasser lösen und mit Eisenchlorid prüfen.

Ueber Kindernahrung hat Albert R. Leeds**) einen Vortrag veröffentlicht, dem die Publication der benutzten analytischen Methoden erst noch folgen soll. Ich begnüge mich daher vorläufig damit auf das Original aufmerksam zu machen.

---

*) Bull. de la soc. chim. de Paris **38**, 548.

) Transactions of the College of Physicians of Philadelphia [3. series] **6, 377; vom Verfasser eingesandt.

Verfälschung von Käse. Nach Ad. Langfurth *) kommt Käse im Handel vor, der beim Erwärmen auf 110° C. sich in Fett und das stark zusammenschrumpfende Caseïn scheidet. 2,5 *g* Fett (Aetherextract) dieses Käses verbrauchten nach dem Verseifen mit Alkohol und Kali und Destillation der flüchtigen Fettsäuren mit Schwefelsäure nach Reichert's Methode **) zur Sättigung der flüchtigen Fettsäuren 4,6 *cc* Zehntel-Normal-Natronlauge. 2,5 *g* Fett guter Käsesorten (Parmesan, Holländer, Chester, Schweizer, Holsteiner, Roquefort, Edamer) verbrauchten 14,4—15,6 *cc* Zehntel-Normal-Natronlauge. Rieb man jedoch bei dem Edamer Käse die Probe einfach von aussen ab, so fand man, dass die flüchtigen Fettsäuren aus 2,5 *g* Fett nur 11,2 *cc* Lauge erforderten, während das Fett aus der Mitte des Käses 15,2 *cc* derselben Lauge zur Sättigung der flüchtigen Fettsäuren aus 2,5 *g* Fett verbrauchte. Der erst untersuchte Käse war aus abgerahmter Milch unter Zusatz einer dem Fettgehalte normaler Käse entsprechenden Menge Oleomargarin hergestellt.

Prüfung von Tapeten. Von der Ueberlegung ausgehend, dass alle Tapeten als bedingt gesundheitsschädlich zu betrachten sind, welche unter dem Einfluss feuchter, insbesondere kohlensäurereicher und überhaupt mit Säuredämpfen geschwängerter Luft (Athmungsluft, Speisedunst) gesundheitsschädliche Gase entwickeln können, prüft A. Gawalovski ***) Tapeten, indem er (nach Ausführung einer vorläufigen Prüfung auf Arsen) eine grössere Anzahl der Schnitzel in ein geräumiges Pulverglas füllt. In letzteres wird nun ein halb mit lauem Wasser gefüllter Reagircylinder, sodann ein halb mit kohlensaurem Wasser †) und ein dritter halb mit Speiseessig gefüllter Cylinder mit der Vorsicht eingebracht, dass die Inhalte der Reagensgläser nicht ausfliessen und die Tapetenschnitzel daher nicht direct benetzen können. Man schliesst nun das Pulverglas, indem man zwischen Hals und Stöpsel desselben zwei Filtrirpapierstreifen einklemmt, von denen der eine mit Bleiessig, der andere mit Silbernitratlösung getränkt ist. Ist nach mehrtägigem Stehenlassen der Blei-

*) Repert. f. analyt Chemie **3**, 88.

) Siehe diese Zeitschrift **18, 68. Neuerdings hat Rudolf Sendtner (Arch f. Hygieine **1**, 137; Repert. f. analyt. Chemie **3**, 345) bei Untersuchung von 50 Butterfetten in minimo 12, in maximo 16,4, in medio 13,9 *cc* Zehntel-Normal-Natronlauge zur Sättigung der flüchtigen Fettsäuren aus 2,5 *g* Butter verbraucht.

***) Rundschau (Leitmeritz), Abdruck vom Verfasser eingesandt.

†) Bezw. einem befeuchteten Gemisch aus etwas Natriumcarbonat und Weinsäure.

essigstreifen geschwärzt, so hält Gawalovski die Tapete wegen Schwefelwasserstoffentwickelung für unbedingt gesundheitsschädlich; ist der mit Silbernitrat getränkte Streifen nach zweistündiger Maceration in zehnprocentiger Cyankaliumlösung noch schwarz, so soll dieselbe wegen Arsenwasserstoffentwickelung ebenfalls als unbedingt gesundheitsschädlich *) bezeichnet werden.

Den Apparat zur Prüfung des Petroleums von Ehrenberg**) kann ich mit Rücksicht auf die officielle Einführung des Abel'schen Apparates hier nur erwähnen.

Der Nachweis eines Petroleumzusatzes zu Terpentinöl gelingt nach H. E. Armstrong***) durch Destillation des Untersuchungsobjectes mit Wasserdampf. Bleiben hierbei mehr als einige Zehntelprocente der angewendeten Menge im Rückstand, so ist die Gegenwart von Petroleum wahrscheinlich. Dasselbe gibt sich ausserdem meist durch die blaue Fluorescenz des Rückstandes und seine Unlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure, welche die nicht flüchtigen Oxydationsproducte des Terpentinöles leicht oxydirt und auflöst, zu erkennen. Zur Erkennung und Bestimmung von beigemengtem Petroleumäther behandelt Verfasser das Terpentinöl mit verdünnter Schwefelsäure (2 Volumen Säure 1 Volumen Wasser) in der Kälte, wodurch es grösstentheils polymerisirt wird, während ein kleiner Theil in Cymol übergeht. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht letzteres nebst dem Petroleumäther über. Nach nochmaliger Behandlung mit stärkerer Säure (4 : 1) und abermaliger Destillation soll die Quantität des Destillates bei reinem Terpentinöl nicht mehr als 4—5 % betragen.

Das specifische Gewicht des Paraffines bewegt sich nach E. Sauerlandt†) in den Grenzen von 0,869 für 38 grädiges bis 0,943 für 82 grädiges und beträgt speciell für Ozokeritparaffin bei einem Erstarrungspunkte von 56° C. 0,912; 61° C. 0,922; 67° C. 0,927; 72° C. 0,935; 76° C. 0,939; 82° C. 0,943. Da nun das specifische Gewicht

*) Ich möchte an dieser Stelle hervorheben, dass die Constatirung eines Schadens an der Gesundheit — also der Gesundheitsschädlichkeit — doch wohl ausschliesslich Sache des Arztes ist; eine Gefahr für die Gesundheit — die Gesundheitsgefährlichkeit — kann der Chemiker durch den Nachweis allgemein als gefährlich bekannter Bestandtheile dagegen zu Recht constatiren. W. L.

) Chemiker-Zeitung **7, 600.

***) Journ. chem. Soc.; Industrie-Blätter **20**, 52; Chem. Central-Blatt [3. F.] **14**, 206.

†) Chemiker-Ztg. **7**, 388.

der Paraffine von verschiedenen Erstarrungspunkten ein verschiedenes ist, so muss auch Ozokerit und das daraus erzeugte Ceresin, je nach den Erstarrungspunkten, im specifischen Gewicht differiren. Bei Untersuchung von Wachsarten *) sind diese Verhältnisse wohl zu berücksichtigen.

Zum Nachweis von Carnaubawachs. E. Valenta **) hat durch Wawrosch einige Gemische von Carnaubawachs mit Stearinsäure, Mineralwachs und Paraffin auf ihren Schmelzpunkt untersuchen lassen.

Zu den Versuchen wurden verwendet:

Carnaubawachs vom Schmelzpunkt			85,00 °C.
Käufliche Stearinsäure vom Schmelzpunkt			58,50 »
Mineralwachs	»	»	72,70 »
Paraffin	»	»	60,13 »
Stearin	Carnaubawachs		
95	5	»	69,75 »
90	10	»	73,75 »
85	15	»	74,55 »
80	20	»	75,20 »
75	25	»	75,80 »
Mineralwachs			
95	5	»	79,10 »
90	10	»	80,56 »
85	15	»	81,60 »
80	20	»	82,53 »
75	25	»	82,95 »
Paraffin			
95	5	»	73,90 »
90	10	»	79,20 »
85	15	»	81,10 »
80	20	»	81,50 »
75	25	»	81,70 »

Mittel aus je 5 Bestimmungen.

*) Die Pharmacopoea Germanica ed. alt. fordert von Cera alba ein specifisches Gewicht von 0,965—0,975, von Cera flava 0,955—0,967, während E. Dieterich (Geschäftsbericht der Papier- und chemischen Fabrik in Helfenberg b. Dresden v. April 1883 S. 18) behauptet, dass es kein gebleichtes deutsches Landwachs unter 0,967 gibt. Nach den Erfahrungen der genannten Fabrik erhöht sich durch den Bleichprocess das specifische Gewicht des Wachses durchschnittlich um 0,002. Reines gelbes Wachs kann nach Dieterich nicht unter 0,963 specifisches Gewicht haben. Die specifischen Gewichte beziehen sich hier überall auf 15° C.

) Zeitschr. f. landw. Gew. durch Pharm. Centralhalle **24, 417.

Ein Zusatz von nur 5 % Carnaubawachs erhöht also den Schmelzpunkt der betreffenden anderen Körper schon bedeutend, während weitere gleich grosse Zusätze denselben nur in immer geringerem Maasse steigern. Die durch Zusammenschmelzen von Stearin, Paraffin, Ceresin, Wachs und ähnlichen Stoffen mit Carnaubawachs gewonnenen Mischungen zeigen, selbst bei geringem Gehalt an letzterem, nach dem Erstarren grösseren Glanz und grössere Festigkeit als ohne dasselbe. Das verwendete Carnaubawachs war von gelbgrauer Farbe, spröde, ergab eine Dichte von 0,9983 bei 15 ° C. und hinterliess beim Einäschern 0,43 % einer röthlich gefärbten, aus Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Kali, Kieselsäure und geringen Mengen Kohlensäure bestehenden Asche. 1 *g* desselben bedurfte zur Verseifung 94,5 bis 95 *mg* Aetzkali *); Stearinsäure verbrauchte 197; Bienenwachs 100,4; Japanwachs 122 Milligramme Aetzkali auf 1 *g* Substanz (Paraffin und Ceresin nichts), was bei Bestimmung von Carnaubawachs in Gemengen zu beachten ist.

Ueber Talguntersuchungen. O. Wolckenhaar **) fand das specifische Gewicht von 20 selbst ausgeschmolzenen, also völlig reinen Proben Rinder- und Hammeltalg bei 100 ° C. schwankend zwischen 0,860 und 0,861. Diese 20 Talgsorten zeigten ferner sämmtlich einen Schmelzpunkt von 46—47 ° C. für Hammel- und 45—46 ° C. für Rindstalg; nur in einem Falle — das Fett war aus der Brust eines Ochsen entnommen — sank der Schmelzpunkt auf 42—43° C. 5 *g* Talg wurden geschmolzen, mit 5 *g* 90procentigem Weingeist geschüttelt, nach völligem Erkalten der Weingeist abfiltrirt und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Bei reinem Hammeltalg soll hierdurch nach Angabe der Pharmacopoea Germanica ed. alt. keine Trübung der Flüssigkeit stattfinden; es erfolgte aber in allen Fällen eine Trübung, somit ist die Probe der Pharmacopöe nicht zutreffend. Wurden 5 *g* der reinen Talgproben im geschmolzenen Zustande mit 15 Tropfen einer Salpetersäure von 1,380 specifischem Gewicht stark geschüttelt, so blieben dieselben auch nach dem Erkalten weiss. Ein Zusatz des Stearins von Baumwollsamenöl, welches nach Muter ***) zum Fälschen von Schmalz und Butter gebraucht wird, zu solch reinem Talg verrieth sich bei der Salpetersäureprobe durch roth-

*) F. Becker (diese Zeitschrift **19**, 242) fand 93,1 *mg* KO, HO für Carnaubawachs, 97—107 *mg* KO, HO für Bienenwachs, 122,4 *mg* KO, HO für Japanwachs.

) Repert. f. analyt. Chemie **3, 103.

***) Scientif. American **47**, 24; diese Zeitschrift **23**, 89.

braune Färbung, Palmkernöl und andere Fette bewirkten die Entstehung einer gelben Färbung. Doch ist diese Probe werthlos, weil Talgproben, die mit Fleisch- und Blutresten, also minder sorgfältig als die erst bereiteten Proben ausgelassen waren, sich gleichfalls mit Salpetersäure hell rothbraun färbten. Im concreten Falle hat Wolckenhaar diejenigen Talgsorten, welche nicht das specifische Gewicht von 0,860—0,861 bei 100 ° C. besassen und deren Schmelzpunkt unter 40 ° C. sank, beanstandet. Dieselben gaben mit Salpetersäure sämmtlich eine rothbraune Färbung. Er macht jedoch darauf aufmerksam, dass auch Talg vom richtigen specifischen Gewicht und Schmelzpunkt doch künstlich gemischt sein kann, wie seine synthetischen Versuche zeigen.

Analyse der Oele. Zur Prüfung des Olivenöles nimmt O. Bach*) zuerst die bekannte Elaïdinprobe vor. Auf dieselbe folgt die Salpetersäureprobe. Circa 5 *cc* des zu untersuchenden Oeles werden in einem Probirgläschen mit dem gleichen Volumen Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht eine Minute lang tüchtig geschüttelt; nach dieser Zeit hat das Oel folgende Färbung angenommen: Olivenöl blassgrün, Baumwollsamenöl gelbbraun, Sesamöl weiss, Sonnenblumenöl schmutzigweiss, Erdnussöl, Rüböl und Ricinusöl blassrosa. Sofort nach Beobachtung der Färbung wird das Probirglas in ein im vollen Sieden befindliches Wasserbad eingestellt. Hierbei ist die Einwirkung der Salpetersäure auf Baumwollsamenöl und Sesamöl am heftigsten, bisweilen so heftig, dass ein Herausschleudern des Oeles aus dem Glase stattfindet. Nach 5 Minuten langem Verweilen im siedenden Wasserbade ist Olivenöl und Rüböl orangegelb, Ricinusöl goldgelb, Sonnenblumenöl rothgelb, Sesamöl und Erdnussöl braungelb, Baumwollsamenöl rothbraun. Nach 12—18 stündigem Stehen bei circa 15 ° sind Olivenöl, Rüböl und Erdnussöl fast erstarrt, Sonnenblumenöl, Ricinusöl und Baumwollsamenöl salbenartig (schmierig) geworden, Sesamöl ist vollkommen flüssig geblieben. Mischungen von Olivenöl mit geringen Mengen Baumwollsamenöl und Sesamöl kennzeichnen sich dadurch, dass anfänglich zwar die ganze Masse, obschon dunkler gefärbt, wie reines Olivenöl erstarrt, dass sich aber nach 24 bezw. 36 Stunden auf der Oberfläche der fast erstarrten Masse ein braunes Oel abscheidet, während die untere Schicht nunmehr die gelbe Farbe des reinen Olivenöles zeigt. Die Gegenwart von Rosmarinöl, wie solches in denaturirten Oelen gewöhnlich vorkommt,

*) Chemiker-Zeitung 7, 356.

übt bei dem Schütteln mit kalter Salpetersäure keinen Einfluss. Nach dem Erhitzen ertheilt sie aber dem Oele eine, allerdings nur geringe, dunkle Färbung. Mit Lauge denaturirte Oele verhalten sich ganz so wie reine.

Behufs Bestimmung des Schmelzpunktes der Fettsäuren werden 10 *g* Oel mit 5 *g* Kalihydrat unter Zusatz von etwas Wasser und Alkohol auf dem Wasserbade verseift. Nach vollständiger Verjagung des Alkohols wird die verbliebene Seife in heissem Wasser gelöst und aus der klaren Lösung werden durch Zusatz von Salzsäure die Fettsäuren abgeschieden. Sobald letztere sich als völlig klares Oel abgeschieden haben, wird ein Theil der Oelschicht in ein enges, dünnwandiges Probirgläschen gebracht und darin erstarren gelassen. Die Bestimmung des Schmelz- beziehungsweise Erstarrungspunktes geschieht, indem man das die Fettsäuren enthaltende Probirgläschen in einem mit Wasser gefüllten Becherglas, welches durch eine untergestellte Flamme erhitzt wird, erwärmt und mit Hülfe eines in die Fettsäuren eingetauchten Thermometers, das während der Beobachtung sanft hin und her bewegt wird, genau die Temperatur beobachtet, bei welcher die ganze Masse vollkommen klar wird. Sodann lässt man abkühlen und liest als Erstarrungspunkt diejenige Temperatur ab, bei welcher sich um das Quecksilbergefäss Wolken zu bilden anfangen. Die aus reinem Olivenöl verschiedener Abstammung abgeschiedenen Fettsäuren schmolzen bei 26,5°—28,5° und erstarrten nicht niedriger als bei 22°. Die Fettsäuren des

Baumwollsamenöles	schmolzen	bei	38°	und erstarrten	bei	35°
Sesamöles	»	»	35°	» »	»	32,5°
Erdnussöles	»	»	33°	» »	»	31°
Sonnenblumenöles	»	»	23°	» »	»	17°
Rüböles	»	»	20,7°	» »	»	15°
Ricinusöles	»	»	13°	» »	»	2°

Ein Gallipoli-Olivenöl, mit 20 % Sonnenblumenöl versetzt, ergab Fettsäuren, welche bei 24° schmolzen und bei 18° erstarrten. Die Fettsäuren eines mit 20 % Baumwollsamenöl versetzten Nizza-Olivenöles schmolzen bei 31,5° und erstarrten bei 28° etc.

Zur Prüfung der Löslichkeit der Fettsäuren bringt man nach der von David zur Bestimmung der Stearinsäure vorgeschlagenen Methode*) 1 *cc* reine Oelsäure mit 3 *cc* 95 procentigem Alkohol und 2 *cc* Essigsäure**)

*) Diese Zeitschrift **18**, 622.

**) Gemisch aus gleichen Theilen Eisessig und Wasser.

in eine kleine, in Zehntel-Cubikcentimeter getheilte Röhre. Hierbei darf sich nichts ausscheiden. Setzt man aber noch $^1/_{10}$ *cc* Essigsäure zu, so beginnt die Trübung und wenn auf dem Gemenge von Alkohol und Essigsäure 1 *cc* Oleïnsäure schwimmt, ist die Flüssigkeit gut. Ist das nicht der Fall, so variirt man die Verhältnisse, bis durch Zusatz von $^1/_{10}$ *cc* Essigsäure aus der vorher klaren Mischung alle Oelsäure abgeschieden wird. Ist dies erreicht, so mischt man Alkohol und Essigsäure in den nach diesem vorläufigen Versuch festgestellten Verhältnissen, z. B. 300 Alkohol und 225 Essigsäure. Zu dieser Alkoholessigsäure setzt man dann 1—2 *g* Stearinsäure und benutzt zum Versuche die überstehende klare Lösung. Von den zu prüfenden Oelsäuren gibt man nun 1 *cc* in die Röhre, fügt 15 *cc* Alkoholessigsäure zu und lässt bei 15° ruhig stehen. Bei reinem Olivenöl entsteht eine klare und klar bleibende Lösung. Die Fettsäuren des Baumwollsamenöles lösen sich in der Kälte nicht, die durch gelindes Erwärmen erhaltene Lösung erstarrt bei 15° zu einer weissen Gallerte. Aehnlich verhält sich Sesamöl und Erdnussöl. Sonnenblumenöl*) löst sich, scheidet aber bei 15° einen körnigen Niederschlag aus. Rüböl*) ist vollkommen unlöslich und schwimmt als Oelschicht auf der Oberfläche. Ricinusöl*) ist dagegen klar löslich wie Olivenöl. Jedoch kann eine Beimischung von weniger als 25% Baumwollsamenöl oder Sesamöl respective 50% Rüböl zum Olivenöle nach dieser letzten Methode nicht mehr erkannt werden.

Die Bestimmung der freien Fettsäuren in den Oelen führt Georges Krechel**) aus, indem er 10 *cc* des zu untersuchenden Oeles mit 1 *cc* einer concentrirten alkoholischen Lösung von Rosanilinacetat durch kräftiges Schütteln mischt und im kochenden Dampfbade ungefähr eine Stunde lang bis zur Verjagung der letzten Spuren Alkohol erhitzt. Der Rückstand wird mit rectificirtem Petroleumäther (von ungefähr 0,800 spec. Gew.) aufgenommen, und mit demselben das Volumen der Lösung auf 100 *cc* gebracht. Der Petroleumäther löst das Oel und nimmt das durch den Säuregehalt des letzteren gelöste Rosanilinsalz auf, lässt aber das überschüssige Rosanilinacetat ungelöst. 10 *cc* der Lösung (respective je nach Intensität der Färbung mehr oder weniger) werden nun auf 100—125 *cc* mit Petroleumäther verdünnt und mit einer Lösung von schwefliger Säure in Petroleum, welche Verfasser

*) D. h. die Fettsäuren.

) Moniteur des produits chimiques **13, 162.

»Schwefelsaures Petrol« nennt, titrirt.*) Zur Darstellung der letztgenannten Lösung werden 500 *cc* rectificirtes Petroleum mit 100—150 *cc* Schwefelsäure von 40° Baumé unter öfterem Umschütteln mindestens 10 Tage digerirt, alsdann decantirt und filtrirt. Den Wirkungswerth dieser Lösung erhält man, indem man dieselbe nach der beschriebenen Methode auf ein säurefreies Oel, welchem man 10 % reine Oelsäure zugesetzt hat, einstellt.

Die trocknenden Oele erkennt Ad. Livache**) mit Hülfe von fein zertheiltem Blei, welches aus den Lösungen seiner Salze durch eine Zink- oder Eisenplatte gefällt, zuerst gut mit Wasser, sodann rasch mit Alkohol, schliesslich mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum 2—3 Tage lang getrocknet ist. Von den letzten Spuren anhaftenden Aethers wird dieses Blei durch ungefähr zweistündiges Liegenlassen an der Luft befreit. Das Gewicht einer im Uhrglase abgewogenen Probe dieses Bleipulvers bleibt bei erneutem Wägen nach Verlauf einer Stunde constant. Zur Oelprüfung breitet man ungefähr 1 *g* Blei in einem grossen Uhrglase aus, wiegt und tropft nun mit Hülfe einer Pipette von dem zu untersuchenden Oel mit der Vorsicht auf, dass zwischen den Tropfen um jeden derselben herum noch eine Zone Blei unbefeuchtet bleibt. Man kann bis zu $^2/_3$ vom Gewicht des Bleies an Oel verwenden. Man wiegt wieder, und setzt das Uhrglas bei mittlerer Temperatur an einen möglichst lichten Ort, was die Oxydation sehr begünstigt. Bei trocknenden Oelen beginnt nach ungefähr 18 Stunden Gewichtsvermehrung, welche in der Regel nach 3 Tagen ihr Maximum erreicht hat, so dass das Gewicht constant geworden ist. Bei den nicht trocknenden Oelen beginnt im Allgemeinen eine Gewichtszunahme erst nach 4—5 Tagen.

Zahlreiche Versuche mit echten Oelen haben dem Verfasser folgende Gewichtszunahmen der Oele ergeben:

Leinöl 14—15,5 %, Nussöl 7,5—8,5 %, Eieröl 7 %, Baumwollsamenöl 5—6 %, Bucheckernöl 4—5 %.

Nichttrocknende Oele gaben 1—3 % und erst nach mehreren Monaten 4—5 % Gewichtszunahme.

Untersuchungen über Schmieröle von S. Lamansky,***) welche lediglich physikalischer Natur sind, können hier nur erwähnt werden.

*) Der Farbenwechsel ist nur dann scharf zu beobachten, wenn man die nach Vorschrift verdünnte Flüssigkeit zwischen eine Lichtquelle und das Auge bringt.

) Moniteur scientifique [3. série] **13, 299.

***) Dingler's pol. Journ. **248**, 29.

Die Lösung enthält unverbundenes Fett, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei 110° C. getrocknet und gewogen wird.

Der Rückstand besteht aus Seife und …

Die Lösung enthält Seife (Fettsäuren, Harz, gebundenes Alkali), Glycerin und freies Alkali. Gieb 2—3 Tropfen Phenolphtaleïn zu und titrire, wenn nöthig mit Normal-Schwefelsäure. Der Verbrauch an letzterer würde dem freien Alkali entsprechen und als Na ӨH berechnet werden. Füge Wasser in grossem Ueberschusse zu, verjage den Alkohol durch Kochen, zersetze mit überschüssiger Normal-Schwefelsäure, koche, filtrire und wasche.

Das Filtrat enthält das gebundene Alkali und Glycerin. Der Ueberschuss der Schwefelsäure wird mit Normal-Natron zurücktitrirt.

- Der Rest der verbrauchten Schwefelsäure entspricht der Menge des vorhanden gewesenen gebundenen Alkalis und wird als $Na_2Ө$ berechnet.
- Nach der Titrirung verdunste auf dem Wasserbade zur Trockne, behandle mit absolutem Alkohol, verdunste die alkoholische Lösung im tarirten Schälchen, trockne und wäge das so erhaltene Glycerin.

Der Rückstand besteht aus den Fettsäuren und Harz. Trockne bei 110° und wäge. Löse einen aliquoten Theil in 20 *cc* starkem Alkohol, setze Phenolphtaleïn zu und verseife mit Natron in geringem Ueberschuss. Koche, lasse erkalten, fülle mit Aether zu 100 *cc* auf, zersetze durch Zugabe von fein gepulvertem Silbernitrat (nach Gladding***), schüttele 10 Minuten lang und lasse absetzen.

- Der Niederschlag besteht aus stearinsaurem, palmitinsaurem und ölsaurem Silberoxyd.
- Die Lösung enthält harzsaures Silberoxyd. Von derselben werden 50 *cc* abfiltrirt, mit 20 *cc* Salzsäure (1 : 2) zersetzt, das Chlorsilber absetzen gelassen und ein aliquoter Theil der ätherischen Lösung in tarirter Schale verdunstet. Trockne bei 100° und wäge. Der Rückstand besteht aus Harzsäure, welche für 10 *cc* verdunstete Lösung noch etwa 0,00235 *g* Oelsäure enthält. Durch Abzug des Harzes von der Gesammtmenge desselben mit den fetten Säuren erhält man das Gewicht der letzteren.

Rückstand: Soda, Kochsalz, schwefelsaures Natron, Wasserglas, Stärke und unlöslicher Rückstand. Nimm mit 60 *cc* Wasser auf.

Filtrat: $Na_2CӨ_3$, Na Cl, $Na_2SӨ_4$ und Wasserglas. Theile in 4 gleiche Theile.

- $Na_2CӨ_3$ Titrire mit Normal-Schwefel-Säure und berechne das $Na_2CӨ_3$
- Na Cl Titrire mit Silberlösung oder wäge als Chlorsilber und rechne um auf Na Cl
- $Na_2SӨ_4$ Wäge als $BaSӨ_4$ und berechne als $Na_2SӨ_4$
- Wasserglas; zersetze mit Salzsäure, scheide die Kieselsäure ab und bestimme 1. die Kieselsäure 2. das Natron.

Rückstand: Stärke und unlöslicher Rückstand. Trockne und wäge. Invertire die Stärke, bestimme den gebildeten Zucker mit Fehling'scher Lösung, rechne auf Stärke um und ziehe deren Gewicht von dem Gesammtgewicht des unlöslichen Rückstandes ab um die Mineralbestandtheile zu erhalten.

*) Vergl. diese Zeitschrift **5**, 242, 292; **6**, 259; **8**, 511; **9**, 280; **14**, 20; **18**, 570; **19**, 112; **21**, 448.

**) Papers upon Industrial Chemistry, vom Verfasser eingesandt.

***) Diese Zeitschrift **21**, 585.

Zur Untersuchung von essigsaurem Kalk bedient sich Franz Göbel*) einer Natronlauge, von welcher genau 1000 *cc* nöthig sind um 100 *g* Essigsäure**) zu neutralisiren, und einer Phosphorsäure, welche dieser Natronlauge äquivalent ist. Zur Ausführung der Bestimmung wird eine abgewogene Menge des Untersuchungsobjectes in einer Abdampfschale mit einer überschüssigen gemessenen Menge der Phosphorsäure versetzt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, verdunstet und wiederholt diese Operation, bis kein Geruch nach Essigsäure mehr wahrnehmbar ist. Alsdann nimmt man mit Wasser auf und titrirt die überschüssige Säure mit Natronlauge und Phenolphtaleïn zurück. Die zur Sättigung der Basen verbrauchte Menge Phosphorsäure rechnet man auf Essigsäure um. Das so erhaltene Resultat ist natürlich zu hoch, weil der im holzessigsauren Kalke stets vorhandene Aetzkalk und kohlensaure Kalk in demselben ebenfalls als essigsaurer Kalk figuriren würden. Man bestimmt daher in einer neuen Portion des Untersuchungsobjectes durch Titriren mit einer der oben verwendeten Natronlauge äquivalenten Salzsäure unter Verwendung von Lackmustinctur als Indicator den Gehalt an Aetzkalk und kohlensaurem Kalk, rechnet auf Essigsäure um und zieht von dem im ersten Versuch gefundenen Gehalte ab. Der Rest entspricht dem wahren Gehalte des Untersuchungsobjectes an Essigsäure.

Prüfung der Hefe. Die Werthbestimmung der Hefe wird nach einer Mittheilung von E. Meissl***) im Laboratorium der landwirthschaftlich-chemischen Versuchsstation zu Wien, sowie in mehreren dortigen Presshefefabriken folgendermaassen ausgeführt. Man bereitet sich eine innige Mischung von 400 *g* Rohrzuckerraffinade, 25 *g* saurem phosphorsaurem Ammoniak, 25 *g* saurem phosphorsaurem Kali. Ferner richtet man sich ein leichtes Kölbchen von etwa 70—80 *cc* Rauminhalt her, das mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, dessen längerer Schenkel bis nahe an den Boden des Kölbchens reicht und dessen kürzerer während der Gährung durch eine Kappe oder einen kleinen Stöpsel verschlossen ist. Die zweite Bohrung dient zur Aufnahme eines kleinen Chlorcalciumrohres. In das Kölbchen wiegt man

*) Repert. f. analyt. Chemie 3, 374.

**) Resp. die derselben äquivalenten 105 *g* reine Oxalsäure.

***) Zeitschrift für Spiritusindustrie 1883 No. 45, vom Verfasser eingesandt.

4,5 *g* des obigen Zuckergemisches und löst dasselbe in 50 *cc* klarem gutem Trinkwasser. In diese Lösung bringt man nun genau 1 *g* der fraglichen Hefe und vertheilt diese durch Umschütteln und Rühren so, dass keine Klümpchen mehr sichtbar sind. Das Kölbchen mit Inhalt wird gewogen, 6 Stunden lang*) in Wasser von 30° C. eingestellt, darauf rasch abgekühlt, der Stöpsel des rechtwinklig gebogenen Rohres abgenommen und zur Verdrängung der Kohlensäure einige Minuten lang Luft durchgesaugt. Schliesslich wird das Kölbchen wieder gewogen. Der Gewichtsverlust ergibt die Menge der gebildeten Kohlensäure. Um endlich die von den verschiedenen Hefesorten gebildeten Kohlensäuremengen und damit die »Triebkraft« vergleichen zu können, wird die Triebkraft einer Hefe, welche unter den Versuchsbedingungen 1,75 *g* **) Kohlensäure abscheidet = 100 angenommen; die Triebkraft eines Untersuchungsobjectes ergibt sich hiernach, indem man die Menge der durch dasselbe bei dem beschriebenen Versuch ermittelten Kohlensäure mit 100 multiplicirt und durch 1,75 dividirt. Bei genauem Einhalten der vorgeschriebenen Verhältnisse erhält man mit derselben Hefe bis auf 0,5 % übereinstimmende Zahlen. Man rundet daher bei Mittheilung der Resultate die Triebkraft auf ganze Procente ab; dieselbe nimmt übrigens namentlich bei schlechter Aufbewahrung und bei anfangs sehr kräftiger Hefe rasch ab. Gute Presshefe besitzt eine Triebkraft von 75—85 %, 100 % werden sehr selten oder nie erreicht.

Die Untersuchung von Hefe auf zugesetzte Stärke sollte nach dem Verfasser stets mikroskopisch geschehen. Prüft man nur makroskopisch, so zeigt die Jodlösung auch solche Stärkereste an, die von der Bereitung her der Hefe noch anhängen, während bei einem Verzuckerungsversuch durch Säuren nicht allein etwa vorhandene Stärke invertirt, sondern auch die Hefe selbst zum Theil in Zucker umgewandelt wird.

Während Meissl die Möglichkeit einer Messung der bei seinem Verfahren entwickelten Kohlensäure nur beiläufig in's Auge fasst, prüft M. Hayduck***) die Presshefe durch Messung der in halbstündiger

---

*) Nach dieser Zeit verläuft wegen der zu grossen Verdünnung der Zuckerlösung die Gährung träge und unregelmässig und werden bei längerer Dauer des Versuches die Differenzen zwischen guter und schlechter Hefe immer kleiner.

**) Gleich einem Liter mit Wasserdampf gesättigter Kohlensäure bei 20° C. und 743 *mm* Barometerstand; eventuell könnte hiernach die entwickelte Kohlensäure auch über Chlornatriumlösung gemessen werden.

***) Zeitschr. f. Spiritusindustrie, durch Dingler's pol. Journ. **247**, 465.

Gährung aus 10 *g* Hefe entwickelten Kohlensäure. Zur Ausführung eines Versuches werden 10 *g* Hefe mit einer Lösung von 40 *g* Rohrzucker in 400 *cc* Wasser angerührt und in die Flasche a (Fig. 39) gespült, so dass die Hefe in der Lösung fein zertheilt ist. Nach tüchtigem Umschütteln stellt man die Flasche a in das auf 30° erwärmte Wasserbad, lässt die Flasche offen eine Stunde lang in demselben stehen und verbindet diese dann erst mit dem zum Auffangen der Kohlensäure bestimmten Gefässe v, welches bis zum oberen Nullstrich mit der zum Absperren der Kohlensäure dienenden Flüssigkeit — Wasser mit einer dünnen Schicht Erdöl — gefüllt ist. Man setzt den doppelt durchbohrten, gut schliessenden Kautschukstopfen fest auf die Flasche a und schliesst dann erst den kurzen Kautschukschlauch durch den Quetschhahn c. Man öffnet nun den Hahn h so, dass die Flüssigkeit in demselben Maasse aus dem Apparate heraustropft, als Kohlensäure in denselben bei d eintritt. Die auslaufende Flüssigkeit wird in einem untergestellten Gefässe aufgesammelt. Nachdem der Versuch in dieser Weise genau $^1/_2$ Stunde lang fortgesetzt ist, schliesst man die Hähne d und h, nimmt den Quetschhahn c ab, bringt die Flüssigkeit in beiden Schenkeln der Röhre mit Hülfe des Zeigers e in gleiche Höhe und liest ab. Multiplicirt man die gefundenen Cubikcentimeter Kohlensäure mit 0,003841, so erhält man die Menge des zersetzten Zuckers. Correcturen für Barometerstand, Temperatur etc. sind im Original nicht vorgeschrieben.

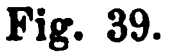
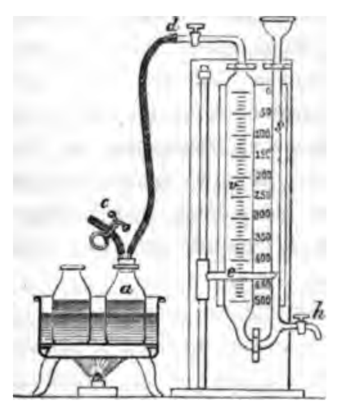


Fig. 39.



Praktiker haben sich nicht günstig über die Methode Hayduck's geäussert; gegen dieselbe fällt schwer in's Gewicht, dass sie häufig Bierhefe, welche der Getreidehefe in der Bäckerei notorisch nachsteht, als dieser gleichwerthig erscheinen lässt.*)

Der Hefenkraftmesser nach Billet**) ist ein Aräometer mit sehr geräumigem, an 350 *cc* haltenden Bauch mit einer 1 *cm* weiten, oben offenen Spindel. Durch letztere werden bestimmte Mengen Zucker-

*) Vergl. Chemiker-Zeitung **8**, 303

) Rev. univ. de la dest. et de la brass. **9, No. 474 durch Chemiker-Ztg. **7**, 144.

lösung, 5 *g* der zu prüfenden Hefe und so viel Wasser eingefüllt, dass das Instrument in Wasser von 30° auf 0 einsinkt. Während der nun eintretenden Gährung nimmt in Folge des Kohlensäureverlustes das Gewicht des Aräometers ab, dasselbe steigt im Wasser und lässt hieraus die Fortschritte der Gährung und die Qualität der Hefe erkennen.

Erkennung der Eosine. Nach R. Benedikt*) können die im Handel vorkommenden Eosine an ihrem Verhalten gegen Zinkstaub und Ammoniak und gegen kochende Kalilauge von 1,3 specifischem Gewicht leicht von einander unterschieden werden. Sollen die Eosine auf der Faser erkannt werden, so zieht man einige Quadratcentimeter des gefärbten Stoffes mit heissem Wasser aus, dem man einige Tropfen Ammoniak oder Kalilauge zugesetzt hat, und nimmt die Prüfung mit der von der Zeugprobe abgegossenen Flüssigkeit vor. Alkohollösliche Eosine werden von Wasser nur zum geringen Theil ausgezogen, leicht hingegen von Weingeist; wasserlösliche Eosine werden von Weingeist nicht ausgezogen.

Zur Prüfung mit Zinkstaub und Ammoniak werden einige Tropfen der mässig concentrirten Farbstofflösung in einem Probegläschen mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Ammoniak und etwas Zinkstaub versetzt und durchgeschüttelt. Alle Eosine werden schon in der Kälte vollständig entfärbt. Die farblose, vom überschüssigen Zinkstaube abfiltrirte Flüssigkeit oxydirt sich meist nur langsam an der Luft, die Färbung tritt aber rasch ein, wenn man so lange kocht, bis sich eine reichliche Ausscheidung von Zinkoxydhydrat gebildet hat, Salzsäure bis zur Lösung dieses Niederschlages zufügt und neuerdings mit Ammoniak übersättigt.

Man digerirt mit Zinkstaub und Ammoniak bis zur Entfärbung und filtrirt ab:

1. a) Das Filtrat färbt sich sehr rasch carmoisinroth ohne Fluorescenz. — Eine frische Probe wird beim Kochen mit Kalilauge erst stärker fluorescirend, dann olive ohne Fluorescenz, beim Verdünnen mit Wasser grünlich ohne Fluorescenz. Ursprüngliche Lösung grünlich fluorescirend: Eosin B. N. (Safrosin, Bromnitrofluoresceïnnatrium). b) Das Filtrat färbt sich sehr langsam. Man kocht bis zur Bildung des weissen Niederschlages, setzt Salzsäure und Ammoniak hinzu. Die Flüssigkeit ist gegefärbt und fluorescirend: siehe 2.

---

*) Chemiker-Zeitung 7, 57.

2. a) Die Flüssigkeit ist im durchfallenden Licht ebenso oder nahezu so gefärbt wie die ursprüngliche Lösung bei gleicher Verdünnung: siehe 3. b) Die Flüssigkeit ist schwach röthlichgelb mit starker, gelbgrüner Fluorescenz, die ursprüngliche Lösung ist carmoisinroth ohne Fluorescenz: siehe 5.

3. a) Flüssigkeit und ursprüngliche Lösung gelb, sehr stark gelbgrün fluorescirend. Beim Kochen mit Kalilauge keine Veränderung: Chrysolin (Benzylfluoresceïnnatrium). b) Flüssigkeit und ursprüngliche Lösung bei hinreichender Verdünnung carmoisinroth; Flüssigkeit mit gelbgrüner Fluorescenz, ursprüngliche Lösung orange, gelb oder gelbgrün fluorescirend: bromhaltige Eosine, siehe 4.

4. a) Kalilauge erzeugt keinen Niederschlag, beim Erwärmen violett mit grüner Fluorescenz, sodann noch vor dem Eintritt des Kochens blau mit grüner Fluorescenz. Beim Verdünnen mit Wasser ebenfalls blau mit grüner Fluorescenz. Farbstoff wasserlöslich, Alkohol zieht ihn von der Faser nicht ab: Eosin G (Tetrabromfluoresceïnkalium). b) Concentrirte Kalilauge fällt den Farbstoff zum grössten Theile aus, die Flüssigkeit ist undurchsichtig, aber sehr stark orange fluorescirend. Beim Kochen treten dieselben Erscheinungen ein, wie beim Eosin G., nur weit langsamer, so dass man bis zur Blaufärbung einige Zeit kochen muss. — Farbstoff sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in verdünntem Weingeist mit sehr starker gelber Fluorescenz. Von der Faser zieht Wasser wenig, Alkohol reichlich ab: Erythrin (Kalisalz des Monoäthyltetrabromfluoresceïns). c) Kalilauge erzeugt in der Kälte eine purpurrothe Trübung, beim Erhitzen wird die Flüssigkeit erst violett mit gelbgrüner Fluorescenz, beim Kochen blau, ohne Fluorescenz, ebenso nach dem Verdünnen mit Wasser. Der Farbstoff ist wasserlöslich, wird von der Faser durch Wasser, aber nicht durch Alkohol abgezogen: Phloxin (Tetrabromdichlorfluoresceïnkalium). d) Kalilauge fällt nahezu vollständig aus; die Flüssigkeit, in der sich der Niederschlag befindet, fluorescirt weit schwächer als beim Aethyleosin. Beim Kochen geht die Farbenveränderung nur bis zum Blauviolett, die Probe bleibt trübe, wenn ihr Farbstoffgehalt nicht sehr gering ist. Beim Verdünnen mit Wasser violett mit gelber Fluorescenz, welche bei Alkoholzusatz sehr stark hervortritt (dabei wird die Flüssigkeit mehr roth). Der Farbstoff ist alkohollöslich mit sehr starker, orangegelber Fluorescenz: Cyanosin (Kalisalz des Monomethyltetrabromdichlorfluoresceïns).

5. a) Kalilauge gibt eine schwache Trübung, die Flüssigkeit wird

beim Kochen erst purpurn, dann violett und blau mit grüner Fluorescenz, zuletzt braun, beim Verdünnen mit Wasser sehr wenig gefärbt, stark fluorescirend. Der Farbstoff ist wasserlöslich: Eosin B. (Tetrajodfluoresceïnnatrium). b) Kalilauge gibt eine schwache Trübung. Flüssigkeit beim Kochen blau ohne Fluorescenz (verdünnt purpurviolett), bei weiterem Kochen schmutzig violett, beim Verdünnen purpurn mit sehr schwacher Fluorescenz: Bengalrosa*) (Tetrajoddichlorfluoresceïnnatrium).

Trennung von Anilin, Paratoluidin und Orthotoluidin. Versetzt man nach L. Lewy**) die salzsauren Salze der genannten Basen mit Natriumphosphat, so bilden sich die schwer löslichen Phosphate des Anilins und Paratoluidins, daneben freies Orthotoluidin und leicht lösliches saures phosphorsaures Orthotoluidin. Nach der Zersetzung hält man durch Erwärmen auch die erst genannten Salze in Lösung, hebert die oben schwimmende Oelschicht von Orthotoluidin ab und lässt dann das Anilin- und Paratoluidinsalz auskrystallisiren. Die Mutterlauge enthält das saure phosphorsaure Orthotoluidin. Beim Abscheiden der Basen durch Natron erhält man das angewendete Natriumphosphat zurück.

Zur Ermittelung, ob eine photographische Emulsion zu lange gekocht sei, versetzt Otto Pfenniger***) dieselbe mit Tanninlösung; zu lange gekochte Emulsion färbt sich hierbei rothbraun.

Zur schnellen Prüfung der Puzzolanen auf ihre hydraulischen Eigenschaften behandelt Ed. Landrin†) 2 *g* des Untersuchungsobjectes mit 100 *cc* Salzsäure im Wasserbade, filtrirt ab, wäscht das Unlösliche gut aus, glüht und wägt. Die Menge dieses Unlöslichen bietet jedoch noch keinen rechten Maasstab für die Bestimmung des hydraulischen Werthes, letzterer hängt vielmehr davon ab, ob und wieviel Kalk dieser Rückstand zu binden vermag. Um das festzustellen, werden je 0,3 *g* des zum dunklen Roth erhitzt gewesenen, in Salzsäure unlöslichen Rückstandes††) mit 100 *cc* titrirtem Kalkwasser†††) 24 Stunden

*) Phloxin, Bengalrosa und Cyanosin sind Derivate eines Dichlorfluoresceïns, welches mit Dichlorphtalsäure hergestellt wird.

) Deutsches Reichs-Patent Kl. 22 No. 22139; Dingler's pol. Journal **248, 260.

***) Chemiker-Ztg. **6**, 736.

†) Comptes rendus **96**, 491.

††) Vicat sowie Girard de Caudemberg behandeln die Puzzolanen direct mit Kalkwasser; hierbei treten jedoch die Unterschiede in den hydraulischen Eigenschaften der Puzzolanen lange nicht so deutlich hervor, als bei der vom Verfasser vorgeschriebenen Behandlung des in Salzsäure Unlöslichen.

†††) 100 *cc* Kalkwasser sättigten 13,8 *cc* einer 19,51 *g* $HN\Theta_3$ per Liter enthaltenden Säure.

lang digerirt, und alsdann die Alkalität des letzteren wieder bestimmt. Je mehr Kalk dem Kalkwasser entzogen ist, um so bessere hydraulische Eigenschaften besitzt die Puzzolane. Schlecht hydraulische Puzzolane von Paris absorbirte aus dem Kalkwasser 0,0017 *g*, das Unlösliche derselben 0,0025 *g* Ca O oder das drei- beziehungsweise vierfache ihres Volumens an Kalkwasser (Coëfficient Vicat), während italienische Puzzolane 0,0017 *g*, deren Unlösliches 0,0404 *g* Ca O, also das drei- respective 105,2 fache ihres Volumens Kalkwasser sättigte. Der Verfasser verspricht weitere Mittheilungen.

Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes in Sulfocarbonaten *) basirt A. Müntz **) darauf, dass Schwefelkohlenstoff von Petroleum ohne Contraction gelöst wird. Zur Ausführung des Versuches werden in einen Kolben von 500 *cc* Rauminhalt 30 *cc* des zu untersuchenden Sulfocarbonates gethan, (was 42 *g* entspricht, weil die Dichte der Handelsproducte 1,4 beträgt). Man fügt 100 *cc* Wasser und 100 *cc* einer gesättigten Zinksulfatlösung ***) zu und verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstopfen, †) der eine lange, einmal gebogene Röhre trägt, welche am oberen Theile des abwärts gerichteten, langen Schenkels von einem kleinen Kühler umgeben ist, während das untere Ende derselben in eine Röhre mit Petroleum taucht. Diese Röhre besitzt 60 *cc* Inhalt und ist in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt. Sie wird mit 30 *cc* gewöhnlichem Petroleum beschickt; die eintauchende Röhre mündet ungefähr unter $^2/_3$ der Petroleumschicht. Man agitirt den Kolbeninhalt und erhitzt, sobald die anfängliche Kohlensäureentwickelung nachgelassen hat, den Kolben (während man die graduirte Röhre abkühlt) vorsichtig bis zum Sieden des Inhalts. Sobald 10—12 *cc* Wasser in die Vorlage übergegangen sind, ist sicher aller Schwefelkohlenstoff übergegangen. Man zieht nun, unter etwas stärkerem Erhitzen des Kolbens, die graduirte Röhre langsam fort, liest das Totalvolum der Flüssigkeit in der entsprechend abgekühlten Vorlage ab, subtrahirt das Volumen des condensirten Wassers, sowie des eingefüllten Petroleums und erhält als Rest das Volumen des

*) Vergleiche diese Zeitschrift **15**, 475; **22**, 290, 617.

) Comptes rendus **96, 1430; Moniteur scientifique [3. série] **13**, 650.

***) Oder Kupfersulfat, Bleiacetat etc. Grandeau empfiehlt zur Zersetzung der Sulfocarbonate frisch gefälltes Bleisulfat, dessen Anwendung eine regelmässigere Gasentwickelung bewirkt.

†) Verfasser hat sich überzeugt, dass die Anwendung des Kautschukstopfens keinen Fehler verursacht.

Schwefelkohlenstoffs. Letzteres muss um 0,2 *cc* vermehrt werden, weil diese Menge Petroleum an dem in dasselbe eintauchenden Rohr constant hängen bleibt. Durch Multiplication des Volumens mit 1,27 erhält man das Gewicht des Schwefelkohlenstoffs.

Die Methode ist hauptsächlich für Nichtchemiker bestimmt, sie soll bis auf 0,5 % genaue Resultate geben. Die zur Ausführung nöthige Zeit beträgt nur 35—40 Minuten.

E. Falières*) umgeht die Destillation, indem er in eine 50 *cc* fassende, in Zehntel-Cubikcentimeter getheilte Röhre 9—10 *cc* Benzin und eine genau 10 *g* des Sulfocarbonates entsprechende Menge einer Lösung des letzteren in seinem gleichen Volum Wasser thut. Man stellt die Röhre senkrecht, liest das Volumen des Benzins ab, stellt die Röhre in kaltes Wasser und fügt nun in kleinen Mengen 20 *cc* einer Lösung von Natriumbisulfit (35° B = 1,320 spec. Gew.) zu, welche 40—45 Volumen schwefligsaures Gas enthält. Diese Lösung lässt man vorsichtig an den Wänden entlang fliessen und vermeidet jedes Rütteln. Meist entwickeln sich nur wenige Gasbläschen, bei gewissen Handelssorten findet jedoch eine ziemlich stürmische Kohlensäure-Entwickelung statt. In keinem Falle vermehrt sich das Volumen des Benzins; der gebildete Schwefelkohlenstoff sinkt mit dem Schwefel zu Boden. Nach einer Stunde ist die Zersetzung des Sulfocarbonates beendet. Man fügt nun 8—10 *cc* Ammoniakflüssigkeit zu, verschliesst das Rohr mit einem Kork, schüttelt heftig vertical und horizontal durch und wiederholt das Durchschütteln während mehrerer Stunden öfter. Eine kleine Schwefelmenge, meist durch Eisensulfür gefärbt, löst sich nicht, sondern scheidet sich an der Trennungslinie des Benzins und der Salzlösung ab. Durch sanftes Drehen der Röhre um sich selbst bewirkt man die vollständige Abscheidung der Lösung von Schwefelkohlenstoff in Benzin an der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit, während Schwefel und Eisensulfür in der Salzlösung vertheilt bleiben. Man bestimmt das Volumen der Benzinlösung in dem Augenblick, wo sich eine feine, schwärzliche Linie an der Trennungsschicht zeigt. Die Zunahme der Benzinschicht entspricht dem Volumen des gebildeten Schwefelkohlenstoffs.

Die Prüfung ätherischer Oele auf Harzgehalt führt A. Belohoubek**) aus, indem er in einem trocknen Reagircylinder einen

*) Comptes rendus **96**, 1799.

) Deutsch-Amerikan. Apotheker-Ztg. **3, 365.

Tropfen ätherischen Oeles zuerst mit einem, alsdann mit zwei, allmählich mit mehr Tropfen Petroleumäther mischt und beobachtet, ob sich ein weisser Niederschlag oder wenigstens ein Opalisiren der Mischung in Folge Harzgehaltes einstellt. Die geprüften frischen Oele *) blieben bei Mischung mit Petroleumäther (bei 40° C. siedend) klar, während alte Oele sich gar nicht mischten, Harz abschieden oder trübten.

Zur Prüfung des ätherischen Wachholderbeeröles schlägt G. Thoms**) vor, einen Tropfen des zu untersuchenden Oeles mit 5 *cc* Weingeist und einem Tropfen officineller Jodtinctur zu mischen. War das Oel rein, so verschwindet beim Umschütteln die gelbliche Färbung der Flüssigkeit nach einigen Secunden. Wachholderholzöl sowie Terpentinöl reagiren auf Jod nicht; waren sie dem Wachholderbeeröl in irgend erheblicher Menge zugesetzt, so wird die Menge des letzteren nicht mehr genügen, das bei der Prüfung zugefügte freie Jod zu binden.

Hager's mikroskopische Methode der Prüfung auf Arsen oder Verunreinigung des Natriumphosphats und Natriumnitrats mit Arseniat. Die Verunreinigung mit Arseniat will Hager***) in dem Natronsalpeter angetroffen haben, denn er sagt in seinem Commentar bei der Prüfung des Natronsalpeters:

Arsensäure habe ich einmal im Natriumnitrat angetroffen und lasse es dahingestellt, ob diese Verunreinigung häufiger vorkommen könne. Die Prüfung darauf besteht darin, dass man von mehreren zu Pulver zerriebenen Krystallen circa 0,05 *g* nebst circa 0,15 *g* Oxalsäure in einen kleinen, kurzen, trockenen Reagircylinder gibt und erhitzt, bis eine Gasentwickelung nicht mehr wahrnehmbar ist. Auf den Rückstand gibt man circa 1 *cc* verdünnte Essigsäure, dann noch einige Krystallkörnchen Oxalsäure und 0,5 *cc* Wasser, bewirkt Lösung und gibt von derselben 1—2 Tropfen auf ein dünnes Objectglas. Ueber dem Zuge einer brennenden Petrollampe dampft man ein und erhitzt einige Augenblicke, bis weisse Dämpfe aufsteigen. Unter dem Mikroskop erblickt man neben farblosen Krystalllagerungen schwarze, undurchsichtige Zweige und Ränder, wenn Arseniat vorlag. Selbst mit einer Lupe lassen sich die schwarzen Ränder und Zweige, von der unteren Seite des Objectglases betrachtet, erkennen.

---

*) Oleum Anisi, Aurantiorum, Citri, Foeniculi, Juniperi, Menthae crispae, Menthae piperitae, Rosmarini, Terebinthinae.

**) Deutsch-amerikan. Apotheker-Zeitung 2, 396.

***) Briefliche Mittheilung an die Redaction.

Unter dem Artikel Natriumphosphat lässt sich Hager in folgender Weise aus:

Die Probe auf Arsen nach Vorschrift der Pharmakopöe wird bequemer ersetzt durch die Zinnprobe (Kochen der mit Schwefelsäure und Salzsäure sauer gemachten Flüssigkeit mit Stanniol) oder noch leichter durch die Probe auf dem mikroskopischen Wege. Man gibt von dem aus mehreren Krystallen hergestellten Pulver circa 0,2 *g*, ferner circa 0,1 *g* Oxalsäure, einige Tropfen Essigsäure und 1,5 *cc* Wasser in einen Reagircylinder, kocht auf und gibt von der Lösung 1—2 Tropfen auf ein dünnes Objectglas, streicht sie an einander, dampft sie über dem Zuge einer brennenden Petrollampe zur Trockne ein und erhitzt noch einige Augenblicke behufs Zersetzung der Oxalsäure. War Arseniat gegenwärtig, so wird man unter dem Mikroskop bei 100-facher Vergr. schwarze Massen zwischen krystallinischen farblosen Salzschichten erblicken. In 6—8 Minuten ist diese Probe erledigt.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse des phosphorsauren Kalks im Harn. Der Phosphatniederschlag, welcher sich beim Kochen eiweissfreier Harne ausscheidet, besteht nach B. J. Stokvis*) wesentlich aus basisch phosphorsaurem Kalk. Zuweilen enthält er Spuren von schwefelsaurem und oxalsaurem Kalk; Magnesiumverbindungen fehlen ihm gänzlich. Die Bildung des basischen Phosphats führt Stokvis auf Dissociation des im Harn vorhandenen neutralen Kalkphosphats zurück, bei welcher neben dem sich ausscheidenden basischen Salz, saures Phosphat entsteht. Dem entsprechend kann der gebildete Niederschlag beim Erkalten unter Rückbildung des ursprünglich vorhandenen neutralen Phosphates wieder in Lösung gehen, wie dies auch an gekochtem Harn beobachtet werden kann.

E. Salkowski**) und W. G. Smith,***) welche den gleichen

*) Nederl. Tijdschr. vor Geneesk. Bylog 1882, 105, durch Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1883, 885.

**) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 7, 119.

***) Dubl. Journ. of med. science 1883 July. Ref. im Centralbl. f. d. med Wissensch. 1883 p. 886.

Gegenstand verfolgten, gelangen zu denselben Schlussfolgerungen wie Stokvis. Sie weisen ferner darauf hin, dass künstlich hergestellte Lösungen, welche saures Kalkphosphat neben neutralem Alkaliphosphat enthalten, beim Kochen ein ganz ähnliches Verhalten darbieten.*) Die ältere Annahme, wonach die Phosphatausscheidung im erhitzten Harn auf eine Abnahme des Säuregrades, sei es durch Entweichen von Kohlensäure, sei es durch Bildung von kohlensaurem Ammon aus Harnstoff, zurückzuführen wäre, erscheint sonach unnöthig. In der That vermochte Salkowski in solchen Fällen keine Abnahme der Acidität festzustellen. Für den Nachweis von Eiweiss ergibt sich daraus, dass eine beim Erhitzen auftretende, flockige Ausscheidung auch bei Fortbestehen der sauren Reaction nicht ohne Weiteres für Eiweiss angesehen werden darf.

Zur Bestimmung des Chloroforms im Blute anästhesirter Thiere bedienten sich Gréhant und Quinquaud**) des nachstehenden Verfahrens. Das Chloroform wurde aus dem Blute durch Destillation im Vacuum erhalten. Es ging dabei fast der ganzen Menge nach mit den Blutgasen bei 40° über und wurde denselben durch wiederholtes Schütteln mit Wasser bei Luftabschluss entzogen. Der Rest fand sich in dem bei 65° erhaltenen wässerigen Destillat. Die chloroformhaltigen Flüssigkeiten wurden nun vereinigt, auf ein bestimmtes Volum gebracht, und ihr Gehalt an Chloroform mit Barreswil'scher Lösung festgestellt. Zu diesem Zwecke wurden abgemessene, gleiche Mengen der Flüssigkeit, z. B. je 18,7 *cc*, mit wechselnden Mengen der Kupferlösung, z. B. 0,4—1,0 *cc*, bei 100° erhitzt. Dieses Erhitzen wurde behufs Vermeidung von Luftzutritt in zugeschmolzenen Glasröhren vorgenommen, aus denen vor dem Einbringen der Lösungen sämmtliche Luft durch einen Kohlensäurestrom verdrängt worden war. Die Röhren wurden dann 10 Minuten hindurch in siedendem Wasser gehalten. Aus der Menge Barreswil'scher Lösung, die gerade noch durch das angewandte Volum der Chloroformlösung entfärbt wurde, konnte durch Vergleichen mit dem Reductionsvermögen einer wässerigen Chloroformlösung von bekanntem Gehalt unter Berücksichtigung der vorgenommenen Volumänderungen die Menge des im Blute vorhandenen Chloroforms berechnet werden.

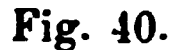
---

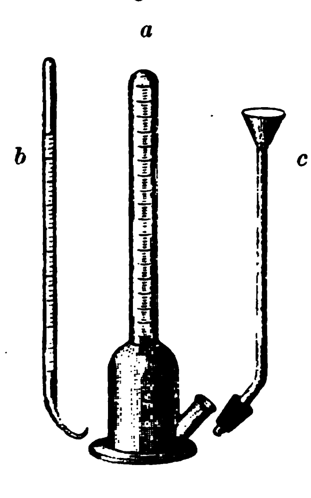
*) Vergl. Neubauer-Huppert, Analyse des Harns, 8. Aufl. S. 103, § 19, a. III. B. b. 6.

) Comptes rendus **97, 753.

Die zum Vergleich dienende Titerflüssigkeit war eine wässerige Chloroformlösung, welche durch tagelanges Schütteln von 0,5 *g* Chloroform mit 2 *kg* 800 *g* Wasser mit Hülfe eines Motors erhalten worden war. 18,7 *cc* dieser Lösung enthielten 0,005 *g* Chloroform und entfärbten unter den angegebenen Versuchsbedingungen 0,3 *cc* Barreswil'scher Flüssigkeit.

Ein einfacher Apparat zur Bestimmung des Harnstoffs mit unterbromigsaurem Natron, welchen W. H. Greene*) angegeben hat, ist für klinische Zwecke bestimmt und gestattet rasches Arbeiten. Sein wesentlicher Bestandtheil ist das Glasgefäss a (vergl. Fig. 40), dessen unterer, ungefähr 60 *cc* fassender Theil seitlich einen Tubulus trägt, während der obere cylindrische, ungefähr 20—25 *cc* fassende Theil mit Theilung versehen ist. Bei Ausführung der Bestimmung wird in das mit Bromlauge gefüllte und behufs Auffangen der abfliessenden Lauge in eine Schale gestellte Gefäss eine abgemessene Menge Harn mit Hülfe der am unteren Ende gekrümmten Pipette b eingebracht. Der gebildete Stickstoff sammelt sich in dem mit Theilung versehenen Cylinder an. Die Ausflussöffnung der Pipette wird zweckmässig so fein gewählt, dass sie 3—4 *cc* Harn in der Minute austreten lässt. Ist die Zersetzung zu Ende, so wird ein entsprechend gebogenes Trichterrohr c in den Tubulus eingefügt und so weit mit Bromlauge gefüllt, dass dieselbe in Messgefäss und Trichterrohr gleichen Stand hat. Hierauf wird die Ablesung des Stickstoffvolums vorgenommen. Will man die Anwendung des Trichterrohrs vermeiden, so kann man auch den ganzen Apparat in Wasser tauchen, bis das Niveau der Bromlauge mit jenem des Aussenwassers zusammenfällt.


Fig. 40.



Sulfodiazobenzol als Reagens auf Bilirubin. P. Ehrlich**) prüfte das Verhalten von Gallenfarbstoffen, als Bilirubin, Bilifuscin, Biliprasin,

*) Comptes rendus **97**, 1141.

**) Centralblatt f. klinische Medicin 1883 p. 721.

Bilihumin und Urobilin, gegen frisch bereitete Lösungen von Sulfodiazobenzol. *) Bloss Bilirubin gab charakteristische Farbenerscheinungen. Seine Lösung in Chloroform, je nach der Concentration mit dem gleichen oder dem doppelten Volum des Reagens und darauf mit so viel Alkohol versetzt, dass eine homogene Flüssigkeit entsteht, zeigt einen ungefähr eine Minute dauernden Farbenwechsel. Die gelbe Farbe schlägt in Roth um, geht dann auf allmählichen Zusatz von concentrirter Salzsäure durch Violett und Blauviolett in intensives, prachtvolles, reines Blau über. Der so erhaltene blaue Farbstoff ist beständig, er zeigt die schön blaue Farbe nur bei stark saurer Reaction, bei stark alkalischer Reaction erscheint er grünblau, in neutraler, schwach saurer oder schwach alkalischer Lösung roth. Durch vorsichtige Schichtung der sauren Lösung mit Alkali gelingt es alle drei Färbungen an über einander liegenden Zonen zur Anschauung zu bringen.

Der gleiche Farbstoff lässt sich aus bilirubinhaltigem Harn durch starkes Ansäuern des mit Sulfodiazobenzol versetzten Harnes, Sättigen mit Steinsalz und Stehenlassen durch mehrere Tage gewinnen. Der auf dem Filter gesammelte und mit Salzlösung gewaschene Niederschlag gibt die charakteristischen Farbenreactionen.

Da die übrigen Gallenfarbstoffe keine Farbenänderung mit Sulfodiazobenzol geben, so ist dieses speciell zum Nachweis von Bilirubin geeignet, im Gegensatz zur Gmelin'schen Probe, die den Gallenfarbstoffen gemeinsam ist. Für die unmittelbare Prüfung des Harns auf Bilirubin empfiehlt Ehrlich denselben erst mit dem gleichen Volum verdünnter Essigsäure, dann mit der Sulfodiazobenzollösung zu versetzen. Tritt dabei Verdunkelung ein, so ruft weiterer Zusatz von Säure, z. B. Eisessig, die für Bilirubin charakteristische Violettfärbung hervor.

Ueber die beim Erhitzen des Harns mit Säuren entstehenden Farbstoffe. Erhitzt man Menschenharn mit Salzsäure bei Luftzutritt einige Zeit zum Sieden, so nimmt er bekanntermaassen eine dunkle Färbung von bräunlichem oder röthlichem, seltener bläulichem Tone an. Diese Verfärbung ist nach P. Plósz**) bedingt durch die Bildung einer Anzahl von Farbstoffen, unter denen ein brauner, von Plósz als »Uromelanin« bezeichneter Körper ganz constant auftritt, während

*) Das sogenannte Ehrlich'sche Reagens. Vergl. diese Zeitschrift **22**, 301. Es enthält nach der jetzt mitgetheilten Vorschrift 1 *g* Sulfanilsäure, 15 *cc* Salzsäure, 0,1 *g* Natriumnitrit in 1 *l* Wasser.

) Zeitschrift f. physiolog. Chemie **8, 85.

ein rother Farbstoff, das »Urorubin«, und der Indigo zu den häufigen Vorkommnissen zählen. Der Indigo scheidet sich öfter schon nach 10—20 Minuten langem Sieden des Harns mit 5—10 % Salzsäure in Krystallen oder krystallinischen Körnchen aus. Das Urorubin kann dem braun gewordenen Harn zugleich mit etwa vorhandenem Indigo durch Schütteln mit Aether entzogen werden. Behufs Reindarstellung desselben wird der nach Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, nochmals mit Aether gelöst, wobei Indigo ungelöst zurückbleibt, und die Lösung behufs Entfernung von Urobilin mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt. Beim Eindunsten hinterlässt der Aether das Urorubin als dunkel kirschrothe, spröde, undeutlich krystallinische Masse. Deutliche mikroskopische Krystalle in Form von rhombischen Blättchen erhält man bei sehr langsamem Verdunsten der ätherischen, besser noch der alkoholischen Lösung. Sie sind mit den spontan aus manchen Harnen sich ausscheidenden, von Plósz*) bereits beschriebenen, rothen Krystallen identisch. Das Urorubin ist unlöslich in Wasser; in Alkohol, Chloroform und besonders leicht in Aether löst es sich mit granatrother Farbe. Die ätherische Lösung zeigt starke Absorption des Lichtes von D bis F.**)

Das Urorubin ist im Harne nicht präformirt vorhanden, sondern entsteht durch Oxydation aus einem bisher unbekannten Chromogen. Es wurde stets in Begleitung von Indigo angetroffen.

Zur Gewinnung des Uromelanins wird der mit 5—10 % Salzsäure während einiger Minuten zum Sieden erhitzte Harn wiederholt mit Amylalkohol ausgezogen und der schwarzbraune Rückstand, der nach Abdestilliren des Amylalkohols zurück bleibt, so lange mit Wasser, verdünnter Natronlauge und Salzsäure gewaschen, als diese noch etwas aufnehmen. Der so in glänzenden, schwarzen Lamellen erhaltene Farbstoff ist in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslich. Von starker Essigsäure und Salzsäure wird er nur wenig, von concentrirter Schwefelsäure in etwas grösserer Menge gelöst. Von Aether und Chloroform wird er fast gar nicht, von Alkohol etwas leichter, am leichtesten von Amylalkohol aufgenommen; starke Natronlauge löst beim Sieden ziem-

---

*) Diese Zeitschrift **22**, 299.

) Hiernach ist die frühere Angabe (diese Zeitschrift **22, 300), wonach der aus faulendem Harn erhaltene Farbstoff zwei Absorptionsstreifen gezeigt hätte, richtig zu stellen. Der dort erwähnte Streifen bei F dürfte nach Plósz' seitherigen Erfahrungen von beigemengtem Urobilin hergerührt haben.

liche Mengen, Ammoniak weniger. Concentrirte Salpetersäure löst das Uromelanin beim Sieden zur hellkirschrothen Flüssigkeit, wahrscheinlich unter Zersetzung, da ein Theil als gelbliche, harzige Masse zurückbleibt. Die salpetersaure Lösung lässt beim Verdünnen einen rothen, flockigen Niederschlag fallen, während sich die Flüssigkeit entfärbt. Bei der trockenen Destillation liefert das Uromelanin (wie das Hämatin und seine Derivate) ein stark pyrrholhaltiges Destillat.

Die Menge des im Harn in der Norm vorhandenen Uromelanins findet Plósz verhältnissmässig sehr bedeutend; er schätzt sie auf 5—6 *g* pro Tag und darüber, so dass das Uromelanin unter den organischen Stoffen des Menschenharns an Menge dem Harnstoff am nächsten stünde. Im Wesentlichen dürfte es mit Heller's »Urrhodin« und Thudichum's »Uromelanin« identisch sein.

Das Chromogen des Uromelanins ist ein farbloser Körper, welcher aus nicht angesäuertem Harn mit Amylalkohol ausgeschüttelt werden kann. Die ungefärbte Lösung bräunt sich jedoch sofort durch Bildung von Uromelanin, wenn sie angesäuert und bei Luftzutritt erhitzt wird.

Ueber Bestimmung des Globulins im Blutserum. Das von Hammarsten*) eingeführte Verfahren zur Bestimmung von Globulin neben Albumin, welches auf Sättigung der Eiweisslösung mit schwefelsaurer Magnesia beruht, liefert, auf Blutserum angewendet, viel höhere Werthe, als die vor Hammarsten üblichen Methoden: Abscheidung des Globulins durch Dialyse oder Ausfällung desselben aus verdünnter Lösung durch Kohlensäure oder sehr verdünnte Essigsäure. Diese Differenz erklärt sich nach Hammarsten aus dem Umstande, dass die älteren Verfahren eine vollständige Globulinabscheidung überhaupt nicht erzielen lassen.

Nach neueren Untersuchungen von A. E. Burckhardt **) ist jedoch der Sachverhalt ein anderer. Schlägt man nämlich aus einer bestimmten Menge Serum (von Mensch oder Rind) das Globulin (Paraglobulin) durch Dialyse nieder, löst es in wenig Kochsalzlösung und scheidet es aus dieser durch Eintragen von krystallisirtem Bittersalz wieder ab, so erhält man einen breiigen Niederschlag, welcher, der Dialyse unterworfen, sich zwar anfänglich löst, dann aber, nach Entfernung einer gewissen Menge der Salze, wieder vollständig ausfällt.

*) Diese Zeitschrift **20**, 317.

) Archiv f. experimentelle Pathologie und Pharmakologie **16, 322.

Das der Dialyse unterworfene, vom ausgeschiedenen Globulin durch Filtration getrennte Serum liefert nun beim Sättigen mit Bittersalz, wie nach Hammarsten zu erwarten, gleichfalls einen reichlichen Niederschlag, welcher sich jedoch von dem oben erhaltenen dadurch unterscheidet, dass er, auf den Dialysator gebracht, in Lösung geht und aus dieser Lösung weder durch völlige Entfernung der Salze, noch durch Einleiten von Kohlensäure oder Zusatz von Essigsäure zur Abscheidung gebracht werden kann.

Der bei Hammarsten's Verfahren durch Sättigung mit Bittersalz erhaltene und bisher kurzweg als Globulin bezeichnete Niederschlag erscheint hiernach als ein Gemenge zweier Eiweisskörper, von denen der eine, das Paraglobulin der Autoren, dem Typus der Globuline entspricht, während der andere einerseits mit den Globulinen die Fällbarkeit durch Salze, andererseits mit den Albuminen die Löslichkeit in salzfreiem Wasser gemein hat und dementsprechend bei der Bestimmung nach Hammarsten als Globulin, bei Anwendung der Dialyse oder verdünnter Säuren aber als Albumin in Rechnung kommt.

Zur optischen Hämoglobinbestimmung. In dem Bericht über die einschlägige Arbeit E. Branly's (diese Zeitschrift **22**, 629) findet sich die Bemerkung, dass die ursprünglich von Vierordt angegebene spectrophotometrische Methode mit einem principiellen Fehler behaftet ist — der einseitigen Erweiterung oder Verengerung der einen Spalthälfte —, dass jedoch Branly diesem Umstande keine praktische Bedeutung beimisst. Branly steht mit dieser Angabe auf demselben Standpunkte wie Vierordt*) selbst, welcher auf Grund seiner Messungen findet, dass die durch den erwähnten principiellen Fehler bedingten Abweichungen in der zumeist benutzten Spectralregion zwischen C und F — und diese kommt bei Hämoglobinbestimmungen ausschliesslich in Betracht — weniger als $^1/_{100}$ betragen und hier wohl vernachlässigt werden können. Bei den Spectrophotometern mit Polarisationsvorrichtung (Glan, Hüfner, Branly) ist diese Fehlerquelle von vorneherein ausgeschlossen. Sie erscheint übrigens auch an dem Vierordt'schen Instrument vermieden, wenn sein Spectralspalt mit der von H. Krüss**) angegebenen Vorrichtung zu beiderseitiger, symmetrischer Bewegung der Spalthälften versehen ist.

*) Annal. d. Physik und Chemie [N. F.] **3**, 369.

) Diese Zeitschrift **21, 182.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Darstellung arsenfreien Schwefelwasserstoffs. In dieser Zeitschrift **22**, 393 habe ich mitgetheilt, dass es mir gelungen sei, einem aus sehr reinem Schwefeleisen (unter den allerdings nicht zutreffenden Bezeichnungen »arsenfrei« und »absolut arsenfrei« bezogen) mit arsenfreien Säuren (verdünnter Schwefelsäure) entwickelten Schwefelwasserstoffgase, welches noch geringe Spuren Arsen an die sauren (chlorhaltigen) Untersuchungsobjecte abgab, diese letzten Spuren Arsen durch Waschen mit Salzsäure zu entziehen. Ich hätte damals noch hinzufügen können, dass dies bei Verwendung arsenhaltiger Säuren — also bei Gegenwart irgend erheblicher Spuren Arsen — nicht vollständig gelingt. Diese Angabe hat sich bei zahlreichen Versuchen bestätigt, ohne dass jedoch in der ersten Veröffentlichung eine theoretische Erklärung hätte gegeben werden können. Ich betone der mehrfachen missverständlichen Auslegung meiner Notiz gegenüber, dass dieselbe lediglich eine immerhin bemerkenswerthe Wahrnehmung kurz mittheilen sollte, dass ich aber das von mir benutzte Reinigungsverfahren keineswegs für einen sicheren Weg ausgegeben habe, um unter allen Umständen, z. B. auch bei Verwendung arsenhaltiger Säuren und rohen Schwefeleisens, ein arsenfreies Schwefelwasserstoffgas zu erzielen. Theoretische Bedenken gegen die generelle Richtigkeit meiner Angaben haben nun R. Otto und W. Reuss*) veranlasst, aus rohem, arsenhaltigem Schwefeleisen und roher, arsenhaltiger Salzsäure entwickeltes Schwefelwasserstoffgas zuerst durch 8,5 procentige**), auf 60—70 °C. erwärmte Salzsäure, sodann durch Natronlauge und schliesslich in Salpetersäure zu leiten. Aus der Gewichtszunahme der Natronlauge wurde die Menge des verwendeten Schwefelwasserstoffgases berechnet. Dieselbe betrug in den einzelnen Versuchen 13,3—48 Normalliter. Bei diesen Versuchen erhielten die Verfasser niemals eine Trübung der Salzsäure, auch erwies sich dieselbe nicht arsenhaltig, wohl aber liess sich Arsen im Verdunstungsrückstande der Salpetersäure durch das Verfahren nach Marsh nachweisen. Ich erhielt stets gelbe, arsenhaltige Niederschläge in der Salzsäure des Waschapparates, während an

*) Archiv d. Pharm. **221**, 919.

**) In anderen Versuchen war diese Salzsäure 20 procentig.

die etwas freies Chlor enthaltenden Untersuchungsobjecte, in welche das durch Salzsäure gewaschene Gas eingeleitet wurde, kein Arsen mehr abgegeben wurde. In meinen Waschflaschen (hauptsächlich in der zweiten) fand nämlich, wie ich im Verein mit H. Klosmann*) gezeigt habe, eine Oxydation des Schwefelwasserstoffs statt, bei welcher Arsen fixirt, also vermuthlich Arsenwasserstoff**) in Schwefelarsen umgewandelt wurde. Ich habe mich mit Hülfe des aus einer grösseren Reihe von Versuchen gesammelten Materiales davon überzeugt, dass die Niederschläge in meinen Salzsäurewaschflaschen hauptsächlich aus Schwefel mit einer verhältnissmässig geringen Beimengung von Schwefelarsen bestanden, während Arsen weder in den von diesen Niederschlägen abfiltrirten Flüssigkeiten, noch in den Untersuchungsobjecten, welche zum Theil freies Chlor enthielten, nachweisbar war. Diesen Nachweis habe ich bei der letzten Versuchsreihe***) überall nach Marsh geführt. An der Richtigkeit der von mir beobachteten Thatsachen dürfte somit nicht zu zweifeln sein.

Die Ursache der Differenz zwischen den Resultaten von Otto und mir ist also eine Oxydation, welche in meinem Waschapparat ständig stattfand, während Otto dieselbe gar nicht beobachtete. Zweifellos beruht nun aber gerade auf dieser Oxydation und nicht auf Gegenwart von Säure allein die desarsenirende Wirkung meines Waschapparates. Otto, der anscheinend meine Notiz missverstanden hat, und mir sogar Dinge unterschiebt, die ich nicht gesagt habe, †) supponirt einen Chlorgehalt in meiner Salzsäure. Abgesehen davon, dass dieselbe kein freies Chlor enthalten hat, genügt diese Annahme nicht, die mit der Menge des passirten Schwefelwasserstoffgases wachsende

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17**, 209.

) Ich habe die Gegenwart des Arsenwasserstoffs in meinem Schwefelwasserstoffgase noch nicht dargethan, wohl aber Otto in einer seine bisher besprochene Abhandlung theilweise reproducirenden Mittheilung (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16, 2947). Das aus der Natronlauge austretende Gas färbte nämlich 50procentige Silberlösung gelb und brachte auf einem mit dieser Silberlösung betupften Streifen Filtrirpapier einen gelben, schwarz umrandeten, beim Befeuchten mit Wasser sich sofort schwarz färbenden Fleck hervor. Ob in dem aus meinen Materialien entwickelten Schwefelwasserstoffgase Arsenwasserstoff vorhanden gewesen ist, gedenke ich mit Anderem demnächst zu ermitteln.

***) welche im Verein mit H. Klosmann ausgeführt wurde.

†) Er gibt z. B. an, nach meinem Vorgange Schwefelwasserstoffgas aus rohem Schwefeleisen und roher arsenhaltiger Salzsäure entwickelt zu haben, eine Angabe die, soweit sie mich betrifft, ebenso unrichtig wie unberechtigt ist.

Quantität von gefälltem Schwefel und fixirtem Arsen zu deuten. Ich glaube die richtige Erklärung in einem Sauerstoff-, beziehungsweise Luftgehalte meines Schwefelwasserstoffgases gefunden zu haben, und gedenke hierüber demnächst Weiteres mitzutheilen.

Interessant ist die Angabe von Otto, dass er in dem Verdunstungsrückstand von 2 Litern 25 procentiger Salzsäure, welchen $^1/_{10}$ *mg* arsenige Säure und darauf einige Körnchen Kaliumchlorat behufs Oxydation des Arsens zu Arsensäure zugefügt waren, einen erheblichen Bruchtheil des zugesetzt gewesenen Arsens wiederfinden konnte.

R. Otto empfiehlt, Schwefelwasserstoff für gerichtliche Analysen stets aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum*) mittelst reiner, arsenfreier Salzsäure zu entwickeln**) und bemerkt, dass W. Kubel auf Veranlassung von J. Otto schon 1869 über den Arsenwasserstoffgehalt des aus arsenhaltigen Materialien entwickelten Schwefelwasserstoffs gearbeitet habe, ohne jedoch seine Beobachtungen zu veröffentlichen. Diese und die weiteren Ausführungen von R. Otto und W. Reuss haben B. Kosmann***) zu der Bemerkung veranlasst, dass schon seit Anfang der sechziger Jahre in dem unter Rivot's Leitung stehenden chemischen Laboratorium der Ecole des mines in Paris ausschliesslich Schwefelbaryum zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffs dient. Nach Kosmann stellt man sich arsenfreien Schwefelwasserstoff am besten her, indem man zunächst in Wasser suspendirtes Schwefelcalcium †) respective Schwefelbaryum ††) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lösung bringt. Aus der rein abdecantirten oder abfiltrirten Lauge, welche wohl ver-

*) Nach Mittheilung von Bischoff erhält man geeignetes rohes Schwefelbaryum als grauschwarze, lockere, von weissen Partikelchen durchsetzte Masse aus der bekannten Kunheim'schen Fabrik. 1 *kg* der Masse, welche nach Otto 38 % in Salzsäure Lösliches enthielt, gab 60 *g* Schwefelwasserstoff aus. Das erhaltene Gas war arsenfrei.

) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **19, 256.

***) Chemiker-Zeitung **8**, 138.

†) Statt dessen kann man den Grünkalk der Leuchtgasfabriken verwenden, dessen Calciumsulfidgehalt durch kein anderes Reagens als Schwefelwasserstoff in Lösung gebracht werden kann, wobei zugleich der abgeschiedene Schwefel unter Bildung von Pentasulfid gelöst wird. Etwa sich bildender Arsenwasserstoff soll in dieser Lauge als Schwefelarsen gefällt und abgeschieden werden, da die Lauge nicht alkalisch genug wirkt, um gleich den Schwefelalkalien Arsen aufzulösen. Ob der einzuleitende Schwefelwasserstoff arsenfrei sein muss, gibt Kosmann nicht an, es ist jedoch nicht wahrscheinlich.

††) Dasselbe kann sowohl von der Kunheim'schen Fabrik als auch von der Firma Runkel, Martin & Cie. zu Cöln bezogen werden.

stöpselt aufbewahrt werden muss, entwickelt man nun das erforderte Schwefelwasserstoffgas durch Einleiten von Kohlensäure. So lange die Lauge noch einen Gehalt an unzersetztem Sulfide besitzt, erscheint sie gelblich gefärbt, und ist daher sehr gut der Zeitpunkt ihrer Erschöpfung wahrzunehmen. Sollten auch in der Lauge geringe Mengen Arsen aufgelöst sein, so werden diese jedenfalls durch die Kohlensäure als Sulfid abgeschieden.

Vergleichende Untersuchungen über die kleinste tödtliche Dosis der Alkali-Chloride hat Ch. Richet*) ausgeführt. Da die Arbeit Analytisches nicht enthält, kann auf dieselbe hier nur aufmerksam gemacht werden. Dasselbe gilt von Bochefontaine's**) Angaben über die toxische Kraft des Chinins und Cinchonins.

Ueber das Cantharidin veröffentlicht Eugen Dieterich***) einige bei der Fabrikation desselben gemachte Wahrnehmungen. Nach dem Verfasser ist Cantharidin löslich in 30000 Theilen kalten und in 15000 Theilen heissen Wassers, das Löslichkeitsvermögen steigert sich, wenn dem Wasser etwas Schwefelsäure oder so viel eines ätherischen Oeles zugesetzt ist, als es aufzunehmen vermag. Von Wasser mit 1 % Schwefelsäure von 1,840 specifischem Gewicht sind nur 8000 Theile zur Lösung eines Theiles Cantharidin erforderlich. Auch Weingeist oder Glycerin erhöhen das Lösungsvermögen des Wassers für Glycerin. Lässt man einen Tropfen dieser sehr verdünnten Cantharidinlösungen auf einem Objectträger verdunsten, so krystallisirt das Cantharidin in mikroskopischen, das Licht stark brechenden Krystallen, die im polarisirten Lichte noch bei starker Vergrösserung ein so schönes, buntes Bild zeigen, wie dies kein anderes Krystalloid thut. E. Dieterich empfiehlt daher diese Untersuchung mit Hülfe des Polarisationsmikroskopes ganz besonders zum Nachweise des Cantharidins. Cantharidin dialysirt sowohl durch thierische Membran, als auch durch gutes Pergamentpapier, doch darf letzteres nicht einen grossen Theil unzersetzter Cellulose enthalten, wie das gewöhnliche Pergamentpapier des Handels. Das beste Lösungsmittel für Cantharidin †) ist Ameisensäure, deren Lösungsvermögen mit der Concen-

---

*) Comptes rendus **94**, 1665.

) Comptes rendus **96, 503.

***) Geschäftsbericht der Papier- und chem. Fabrik in Helfenberg, October 1882 S. 11.

†) Geschäftsbericht der Papier- und chem. Fabrik in Helfenberg, April 1883 S. 16.

tration steigt. Cantharidin lässt sich, in verdünnter Ameisensäure gelöst, destilliren.

Rossi*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass verschiedene Species von Coleopteren (Meloë, Mylabris, Cetonia) blasenziehende Bestandtheile**) besitzen, welche er für Cantharidin hielt. P. Giacosa***) hat nun eine Quantität der blasenziehenden Epicometis hirsutella untersucht, und ist es ihm nicht gelungen, krystallisirtes Cantharidin aus derselben zu gewinnen. Das 7,7 % des Gesammtgewichtes der Käfer ausmachende Fett der Käfer schmilzt bei 29—30° C. und ergab eine Analyse 73,6 % Kohlenstoff und 11,4 % Wasserstoff. Das Fett der Canthariden schmilzt bei 32—34° C., ist wahrscheinlich identisch mit dem der Cetonien und besteht aus Palmitin, Stearin und Oleïn.

Ueber die Wahrscheinlichkeit einer Veränderung des Strychnins im thierischen Organismus†) und über ein Oxydationsproduct erhalten aus Strychnin durch Behandlung mit Kaliumpermanganat berichtet P. C. Plugge.††) Bisher hatten diejenigen, welche bei gerichtlich-chemischen oder rein toxikologischen Untersuchungen das Strychnin im Blute, Harn, Geweben nicht wiederfinden konnten,†††) eine Oxydation, beziehungsweise Zersetzung desselben im Blute angenommen. Als solches Oxydationsproduct hat Plugge die inzwischen auch von Hanriot §) studirte Strychninsäure durch Behandlung des Strychnins mit Kaliumpermanganat dargestellt und beabsichtigt weiter zu untersuchen, ob dieses Oxydationsproduct nun auch wirklich, wie er annimmt, im Organismus gebildet wird. Bei der Wahrscheinlichkeit, welche diese Annahme für sich hat, verfehle ich nicht, über die Eigenschaften der Strychninsäure das Folgende hier zu referiren. Die Strychninsäure ist eine amorphe, braungelbe bis lichtgraue Masse, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, in welchem das Ungelöste zu einer dem Chinoidin ähnlichen Masse zusammenschmilzt. Sie ist leicht löslich in kaltem absolutem oder ver-

*) Giornale della Accademia di Medicina **45**, 62.

**) Vergl. hierzu die Angaben in Dragendorff's Ermittelung von Giften 2 Aufl. S. 286.

***) Rivista di Chimica Medica i Farmaceutica durch Deutsch-Amerikan. Apothekerzeitung **4**, 378.

†) Vergl. besonders diese Zeitschrift **18**, 635.

††) Arch. d. Pharm. **221**, 642.

†††) wofür der Verfasser eine ganze Reihe von Beispielen aufführt.

§) Comptes rendus **96**, 585, 1671.

dünntem Alkohol, unlöslich in Petroleumäther, schwer löslich in Aether und Chloroform, leicht in verdünnten wässrigen Lösungen der Alkalien, welche sie neutralisirt, und der Alkalicarbonate, ziemlich löslich in starker Salzsäure; die letztere Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser das Gelöste grösstentheils wieder ab. Aus den Lösungen in Alkalien scheidet Salzsäure den grössten Theil des Gelösten wieder ab. Die neutrale Lösung in Ammoniak, sowie die gesättigte Lösung in Wasser und verdünnten Säuren, wird nicht gefällt durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid, Pikrinsäure und Kaliumquecksilberrhodanid. Die neutrale Lösung in verdünntem Ammoniak wird gefällt durch Eisenchlorid, Kupfersulfat, neutrales und basisches Bleiacetat, Silbernitrat, Platinchlorid, dagegen fällen nicht: Baryumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumsulfat und Mangansulfat. Die Niederschläge sind sämmtlich etwas löslich. Schwefelsäure und Kaliumbichromat nach Art der bekannten Strychninreaction geben eine prächtig rothviolette Farbe,*) die bald in Roth übergeht, um alsdann allmählich schwächer zu werden. Die Strychninsäure ist nicht bitter und wirkt in Dosen von 16—20 *mg* auf Frösche, Tauben, Kaninchen nicht giftig. Ihrem Sättigungsvermögen zufolge ist die Strychninsäure eine einbasische Säure. Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass Petroleumäther dieselbe weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung aufnimmt. Benzol nimmt dieselbe sowohl aus ammoniakalischer als aus saurer Lösung in ziemlich grosser Quantität auf. Chloroform nimmt aus der ammoniakalischen Lösung nur wenig, mehr dagegen aus der sauren Lösung auf. Amylalkohol nimmt auch aus der Lösung in Ammoniak Spuren der Säure auf. Aether nimmt aus der ammoniakalischen Lösung nur Spuren, aus der sauren Lösung hingegen etwas mehr auf.

Ptomaïne.**) In einer Arbeit über Fäulniss und Fäulnissalkaloide machen A. Gautier und E. Etard***) bezüglich Isolirung und Zusammensetzung der letzteren folgende Angaben: Da die Fäulniss hauptsächlich ein energischer Hydrationsprocess ist, müssen die aromatischen und die

*) während beim Strychnin zuerst eine blauviolette Färbung eintritt, welche erst später in rothviolett übergeht und dann den Farbennüancen der Strychninsäure gleich ist.

) Vergl. diese Zeitschrift **12, 344; **14**, 424; **18**, 506; **20**, 322; **21**, 621; **22**, 478, 638.

***) Comptes rendus **94**, 1598; vergl. diese Zeitschrift **21**, 623.

basischen Fäulnissproducte gleichsam als Kerne im Eiweissmolecül vorgebildet sein, beim Zerfall des Eiweiss übrig bleiben. Zur Isolirung der Fäulnissbasen werden am besten die flüssigen, von Fett getrennten und mit Schwefelsäure angesäuerten Fäulnissproducte im Vacuum verdunstet, wobei Fettsäuren, Indol, Phenol sich verflüchtigen. Der Rückstand wird mit Baryt alkalisch gemacht, filtrirt und mit Chloroform ausgeschüttelt, welches die Basen löst. Die Chloroformlösung wird destillirt und die Fractionen des Destillates werden mit Weinsäure ausgeschüttelt, welche die Basen aufnimmt, nicht aber ein vom Chloroform gleichfalls gelöstes braunes Harz. Die mit Kali übersättigten, weinsauren Lösungen entwickeln einen lebhaften Carbylamingeruch und geben an Aether die abgeschiedenen ölförmigen Basen ab. Die ätherischen Lösungen werden im Vacuum getrocknet. Die so erhaltenen Basen sind ölige, farblose, Lackmus bläuende Flüssigkeiten, welche mit Salpetersäure, Salzsäure, Kaliumferridcyanid und Eisensalzen die Ptomaïnreactionen geben, durch Brom, Jod, Phosphormolybdate gefällt werden etc. Sie verharzen schnell; ihre Chlorhydrate in farnkrautartigen oder schneeähnlichen Nadeln sind neutral, ihre Platindoppelsalze sind wenig löslich und krystallinisch. Der Geruch dieser Alkaloide ist schwach, aber anhaftend, er ähnelt dem von Weissdorn,*) Hydrocollidin und einem Amylamin, welches die Verfasser erhalten haben. Die aus den ersten Chloroformauszügen erhaltene Base besitzt die Formel eines Parvolins $C_9 H_{13} N$, das Platinchloriddoppelsalz derselben wird an der Luft rasch rosa. Das aus den letzten Chloroformauszügen fractionirte Alkaloid siedet bei circa 210°, besitzt bei 0° ein specifisches Gewicht von 1,0296 und gibt ein bitteres Chlorhydrat in feinen Nadeln. Sein Platinchloriddoppelsalz ist blassgelb, krystallisirt in gebogenen Nadeln und ist wenig löslich. Das Goldchloriddoppelsalz ist sehr unbeständig. Die Base entspricht der Formel $C_8 H_{13} N$.

Nach F. Coppola**) nehmen Benzol und Chloroform aus normalem alkalischem Blute keine den Fäulnissbasen ähnlichen Körper auf, wohl aber geschieht dies, wenn das Blut erst angesäuert und dann alkalisch

*) Ich habe den Schlehengeruch bei einer ganzen Anzahl von gerichtlich-chemischen Untersuchungen fauliger Körper auf Alkaloide unzweifelhaft bemerkt; derselbe verschwindet beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure um beim Einspritzen einiger Tropfen Wasser in die heisse Lösung nicht wieder hervorzutreten. W. L.

) Gazetta chimica **12, 511; **13**, 11; Journ. of the Chemical Society **43**, 522; Chemikerzeitung **7**, 204.

gemacht war. Verfasser schliesst hieraus, dass im Blute des lebenden Organismus keine Ptomaïne enthalten seien, sondern dass dieselben erst bei der weiteren Behandlung des Blutes entstehen. Die Arbeiten von C. Willgerodt,*) J. Guareschi und A. Mosso,**) Carl Arnold***) können hier nur erwähnt werden.

Interessant ist schliesslich noch eine von C. Gaethgens†) veröffentlichte Untersuchung. Bei derselben lagen Leichentheile eines mit Morphin Vergifteten vor. Nach dem Stas-Otto'schen Verfahren wurde bei Untersuchung des Magendarmkanales, sowohl aus saurer wie aus alkalischer Lösung, durch Aether eine amorphe, schwach gelblich gefärbte Masse ausgeschüttelt, welche sich in Wasser zu einer farblosen und geschmacklosen Flüssigkeit auflöste. In letzterer erzeugte Phosphormolybdänsäure einen canariengelben, Goldchlorid einen starken, gelben, Jodjodkaliumlösung einen starken, kermesbraunen, Kaliumwismuthjodid einen orangerothen, Phosphorwolframsäure, sowie Sublimat weisse, Gerbsäure einen weisslichen Niederschlag. Der gewonnene Körper liess sich mit keinem der bekannteren Alkaloide identificiren. Der durch Phosphormolybdänsäure erhaltene, gelbe Niederschlag färbte sich beim Erwärmen gleich den Ptomaïnen von Rörsch und Fassbender grün, welche Farbe durch Ammoniak in blau umgewandelt wurde. Aus Blut, Leber, Milz und Nieren desselben Vergifteten wurden durch Aether, sowohl aus saurer wie aus alkalischer Lösung, Substanzen ausgeschüttelt, welche zwar in ihren Reactionen mit dem aus dem Magendarmkanal erhaltenen Körper übereinstimmten, jedoch in Form deutlich ausgebildeter Krystalle — meist rhombischer Prismen — erhalten wurden.††) Sie bildeten nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol eine vollkommen reine, schneeweisse Substanz, die sich ziemlich leicht und mit alkalischer Reac-

*) Chemikerzeitung **6**, 825; Auszug aus einem Vortrage über Ptomaïne — Leichengifte — Pflanzengifte.

) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **27, 425; **28**, 504; erstere Abhandlung aus Archives italiennes de Biologie **2**, 367. Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17**, 84.

***) Arch. d. Pharm. **221**, 483.

†) Ueber einen alkaloidartigen Bestandtheil menschlicher Leichentheile. Zweiundzwanzigster Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde S. 339.

††) Auf das Vorkommen krystallisirter Ptomaïne (in der Aetherausschüttelung aus alkalischer Lösung) habe ich bereits in dieser Zeitschrift **21**, 622 aufmerksam gemacht. W. L.

tion in Wasser auflöste. Noch leichter löste sie sich in salzsäurehaltigem Wasser; aus dieser Lösung liess sich die salzsaure Verbindung in Form kleiner, rhombischer Prismen gewinnen. Auch diese reinen, krystallisirten Substanzen zeigten in unveränderter Weise das beschriebene Verhalten gegen die Alkaloidreagentien im Allgemeinen und insbesondere gegen Phosphormolybdänsäure. Toxische Wirkungen äusserte der gewonnene Körper weder gegen Frösche*) noch gegen ein 480 *g* schweres Kätzchen, dem 0,02 *g* des salzsauren Salzes in die vena jugularis eingespritzt wurden. Bemerkenswerth ist, dass auch Morphium, ebenso wie Digitalin und die Ptomaïne von Rörsch und Fassbender, sowie von Gaehtgens, mit Phosphormolybdänsäure einen gelben Niederschlag gibt, der beim Erwärmen grün und durch Ammoniak blau wird. Dagegen lösten sich die schneeweissen Krystalle des Ptomaïnes von Gaehtgens in einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure mit nur schwach gelblicher Färbung, die nach dem Erwärmen auf 150° und Zusatz einer sehr geringen Menge Salpetersäure unverändert blieb, und gaben mit Fröhde'schem Reagens (molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure) eine schmutzig braungraue Färbung und als die Lösung des reinen, krystallinischen, salzsauren Salzes mit möglichst neutraler Eisenchloridlösung behandelt wurde, trat überhaupt keine Farbenreaction ein (Unterschiede von Morphium). Gaehtgens hält den von ihm beobachteten Körper nicht für ein Umwandlungsproduct des Morphins im Organismus, sondern für eine Fäulnissbase. Die Frage, ob hier vielleicht eine Verunreinigung des mit tödtlichem Erfolge genossenen Morphiums vorliege, hat derselbe nicht ventilirt.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Die Aequivalentgewichte des Kupfers, Zinks und Nickels hat H. Baubigny**) neuerdings bestimmt. Er bediente sich dazu der Methode der Zersetzung des Sulfates durch Erhitzen und gibt zunächst eine allgemeinere Auseinandersetzung über diese Methode.

*) bei subcutaner Einspritzung des salzsauren Salzes.

) Comptes rendus **97, 854, 906 und 951.

Um sicher zu sein, dass das zur Zersetzung anzuwendende Sulfat wirklich ein neutrales Salz ist, namentlich keinen Ueberschuss an freier Schwefelsäure enthält, ist es nothwendig, dass es vorher auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt wird, aber doch nur so stark, dass eine Zersetzung nicht eintritt. Nach dem Verfasser geschieht dies am sichersten mit Hülfe eines Schwefelbades, denn nach seinen Versuchen (die er jedoch nicht auf die Sulfate des Goldes und der Platinmetalle ausgedehnt hat) sollen die Sulfate aller Metalle diese Temperatur ohne Zersetzung ertragen und auch alle einen Ueberschuss von freier Schwefelsäure vollständig abgeben (manche allerdings nur bei andauerndem Erhitzen und unter Anwendung besonderer Kunstgriffe).

Zur Analyse der auf diese Art hergestellten Sulfate empfiehlt sich, sobald sie anwendbar ist, immer die Methode des Zersetzens durch Glühhitze. Nur bei solchen Metallen, deren Sulfate mit oder ohne Zersetzung flüchtig sind, wie Kalium, Natrium, Thallium, Quecksilber; oder deren Basen bei sehr hoher Temperatur flüchtig sind, wie Baryt und Strontian, muss man sich der Analyse auf nassem Wege bedienen, oder man muss die ganze Aequivalentgewichtsbestimmung durch Synthese des Sulfates ausführen, was nach den Angaben von Berzelius und Stas mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Die speciellere Ausführung nahm Baubigny in folgender Weise vor. Die Lösung des reinen Sulfates wurde in einer Platinretorte eingedampft,*) dann ein Theil des erhaltenen Salzes in ein gewogenes Platinschiffchen gebracht und dieses in ein am einen Ende geschlossenes, in ein Schwefelbad hineinreichendes Glasrohr geschoben und darin bis zum constanten Gewicht erhitzt. Je nach der Substanzmenge, der äusseren Beschaffenheit (ob pulverig oder nicht) und dem Metall des Sulfates wird dieser Punkt verschieden rasch erreicht. Hierauf schob der Verfasser das Platinschiffchen in eine ebenfalls am einen Ende geschlossene Platinröhre, welche in einem Muffelofen steckte. Diesen heizte er nach und nach immer stärker, bis die zur Zersetzung des Sulfates nöthige Temperatur erreicht war. Auch diese Erhitzung wurde bis zum constanten Gewicht fortgesetzt und dann jedesmal durch Auflösen in Salzsäure und Zusatz von Chlorbaryum geprüft, ob sicher auch die letzten Schwefelsäurespuren ausgetrieben waren.

*) Nach den Angaben von Stas, um dadurch die Verunreinigungen durch den in der Luft enthaltenen Staub zu vermeiden.

Die Platinröhre verwandte Baubigny einerseits um nach beendetem Versuche sich zu überzeugen ob kein Verspritzen stattgefunden habe (sobald die Muffel allmählich angewärmt wurde, trat das nie ein), andererseits um den Einfluss reducirender Gase, die in der Muffel vorhanden sein konnten, von dem Inhalte des Schiffchens abzuhalten.*) Vor dem Wägen liess Baubigny die Muffel sich erst bis zur dunklen Rothgluth abkühlen, zog das Schiffchen rasch aus dem Platinrohr, schob es in ein im Schwefelbade erhitztes Glasrohr, verschloss dieses dann nach einiger Zeit, nahm es aus dem Schwefelbade und liess es völlig erkalten.

Die durch die Versuche gefundenen Zahlen hat der Verfasser bezogen auf Sauerstoff gleich 8, da er im wesentlichen aus denselben Gründen wie Marignac**) diese Ausdrucksweise für die zur Zeit praktischste hält.

Da sich nach den Bestimmungen von Stas das Aequivalentgewicht des Schwefels zu 16,037 ergibt, so hat der Verfasser diese Zahl seinen Berechnungen zu Grunde gelegt, führt aber daneben jedesmal auch an, wie gross das Aequivalentgewicht sich ergibt, wenn man $S = 16$ annimmt.

Das Aequivalentgewicht des Kupfers. Zur Darstellung des schwefelsauren Kupferoxyds ging Baubigny von dem leicht rein zu erhaltenden Oxychlorid $CuCl + 3 (CuO, HO)$, dem künstlichen Atakamit, aus. Eine Lösung von Kupfervitriol, der durch Salzsäure von Silber, durch Ammon von Eisen befreit und dann mehrmals umkrystallisirt war, wurde mit überschüssigem Ammon, Chlornatrium und dann mit Essigsäure versetzt, wodurch sich das in dieser Säure fast ganz unlösliche Oxychlorid ausschied, das ausgewaschen und schwach geglüht wurde. Das auf diese Weise ganz rein erhaltene Salz wurde in Schwefelsäure gelöst, eingedampft um den Säureüberschuss zu verjagen, mit Wasser wieder gelöst, filtrirt und zur Krystallisation gebracht, die abgegossene Mutterlauge concentrirt und wieder zur Krystallisation gebracht und die davon abgegossene Mutterlauge zur Trockne verdampft. Baubigny benutzte die erste Krystallisation und den durch Eindampfen erhaltenen Rückstand zu Bestimmungen in oben angegebener Weise.

*) Sollte die Temperatur bis zum Glühen des Platinrohres gesteigert werden, so ist dasselbe auch kein absoluter Schutz gegen die reducirenden Gase, da glühendes Platin dieselben zum Theil diffundiren lässt. (W. F.)

) Vergl. diese Zeitschrift **23, 119.

a) Die angewandte Menge schwefelsaures Kupferoxyd wog nach dreistündigem Erhitzen auf 440° 4,022 *g* und dies Gewicht blieb auch bei weiterem 10stündigem Erhitzen constant.

Das Sulfat wurde nun zweimal längere Zeit auf die Schmelztemperatur des Goldes erhitzt. Es blieben 2,0035 *g* Kupferoxyd, es waren demnach weggegangen 2,0185 *g* Schwefelsäureanhydrid. Hieraus berechnet sich das Aequivalentgewicht des Kupfers, wenn man S = 16,037 annimmt, zu 31,739; wenn man S = 16 annimmt, zu 31,703.

b) Von dem Abdampfungsrückstand ergaben 2,596 *g* bei gleicher Behandlung 1,293 *g* Kupferoxyd, woraus sich, für S = 16,037, Cu = 31,729; für S = 16, Cu = 31,693 ergibt. Das Mittel beider Bestimmungen ist:

Wenn S = 16,037, **Cu = 31,734**; wenn S = 16, **Cu = 31,698.** *)

Baubigny macht schliesslich darauf aufmerksam, dass nach nicht veröffentlichten Versuchen von Debray das Kupferoxyd bei höherer Temperatur in Oxydul und Sauerstoff zerfällt, dass dieser Umstand aber deshalb keinen Fehler bedingt, weil sich das Oxydul, wenn es sich in Berührung mit Luft allmählich wieder abkühlt, schon bei einer weit über 440° liegenden Temperatur wieder in Oxyd verwandelt.

Das Aequivalentgewicht des Zinks. Zur Herstellung des reinen schwefelsauren Zinkoxyds verfuhr Baubigny folgendermaassen: Destillirtes Zink wurde in reiner, verdünnter Schwefelsäure gelöst, doch so, dass noch ein kleiner Rückstand verblieb. Die Lösung wurde filtrirt, zur Trockne verdampft und nach und nach bis auf 440° erhitzt, um die freie Schwefelsäure zu verjagen. Etwa 150 *g* des so erhaltenen Sulfates wurden in 10 *l* Wasser gelöst, ein kleiner Theil des Zinks durch Schwefelwasserstoff gefällt und nun wurde die Flüssigkeit mit dem Niederschlag in einem verschlossenen Gefäss unter öfterem Umschütteln 24 Stunden in Berührung gelassen, wobei das gefällte Schwefelzink sich mit den etwa vorhandenen Spuren der Sulfate anderer Metalle wie des Bleis und Cadmiums in der Art umsetzt, dass letztere als Schwefelmetalle vollständig ausgefällt werden. Nachdem von dem kleinen Niederschlage abfiltrirt war, wurde die Gesammtmenge des Zinks durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, abfiltrirt, mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen und schliesslich das reine Schwefelzink

*) Berzelius fand 31,65; Erdmann und Marchand 31,728; Dumas 31,75; Hampe 31,6653.

in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Das durch Eindampfen erhaltene Sulfat wurde zur Entfernung des Säureüberschusses auf 440° erhitzt, in Wasser gelöst und durch Krystallisation und Eindampfen, ebenso wie oben beim Kupfersulfat angegeben, in drei Fractionen getheilt, von denen wieder die erste und dritte zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes benutzt wurden.

a) Nach siebenstündigem Erhitzen im Schwefelbade wog die angewandte Sulfatmenge 6,699 *g* und änderte dies Gewicht auch bei weiterem 8 stündigem Erhitzen nicht mehr.

Bei einer zweimaligen Erhitzung auf die Schmelztemperatur des Goldes gingen 3,322 *g* Schwefelsäureanhydrid weg. Es blieben 3,377 *g* Zinkoxyd zurück. Es ergibt sich daraus, wenn man S = 16,037 annimmt, Zn = 32,700, wenn S = 16 ist, Zn = 32,662.

b) 8,776 *g* Sulfat ergaben bei gleicher Behandlung 4,4245 *g* Zinkoxyd, was für das Aequivalentgewicht des Zinks ergibt: wenn S = 16,037, Zn = 32,708, wenn S = 16, Zn = 32,671.

Im Mittel erhält man,

wenn S = 16,037, **Zn = 32,704**, wenn S = 16, **Zn = 32,667.** *)

Das Aequivalentgewicht des Nickels. Käufliches salpetersaures Nickeloxydul wurde in Ammon, dem etwas kohlensaures Ammon zugesetzt war, gelöst und von dem Rückstande (namentlich Eisenoxyd) abfiltrirt; dann wurde der grösste Theil des Ammoniaks durch Erhitzen verjagt und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt. Das aus dieser Lösung sich ausscheidende Doppelsulfat wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt und dann in einer offenen Muffel bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, wodurch es in schwefelsaures Nickeloxydul, dem etwas Oxydul beigemengt war, verwandelt wurde. Die pulverisirte Masse wurde mit kaltem Wasser behandelt, welches fast alles schwefelsaure Kupferoxyd und Zinkoxyd, dagegen so gut wie gar kein schwefelsaures Nickeloxydul löste. Hierauf wurde das letztere durch Kochen

*) Berzelius und Gay-Lussac fanden bei ihrer ersten Bestimmung 32,776, später 32,258, Pelouze 32,5, Marchand 32,55, Erdmann, 32,53, Favre und Jacquelin fanden 33, Marignac 32,67. — Marignac, von dem die neueste Bestimmung herrührt, stimmt also mit Baubigny sehr gut überein, auch er hatte versucht das Aequivalentgewicht durch Zersetzen des Sulfates zu bestimmen, hatte aber keine Temperatur finden können, bei der sicher alle freie Schwefelsäure entwich und doch noch keine Zersetzung des Sulfates eintrat. (Vergl. diese Zeitschrift **23**, 128.)

mit Wasser in Lösung gebracht. Der Flüssigkeit wurde nun eine genügende Menge Eisessig zugesetzt um die Fällung des Nickels zu verhindern*) und dann in der Kälte Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe hindurch geleitet; hierdurch wurden die letzten Spuren des Kupfers und Zinks gefällt.

Das Filtrat wurde mit etwas Salpetersäure versetzt, um die etwaige Bildung von Schwefelnickel zu verhindern, und zur Trockne verdampft, der Rückstand wurde geglüht und das entstandene Oxydul in Salpetersäure gelöst.

Diese Lösung wurde mit einem grossen Ueberschuss von essigsaurem Kali und salpetrigsaurem Natron versetzt und acht bis zehn Tage stehen gelassen. Das Filtrat enthielt nun nur noch äusserst geringe Spuren von Kobalt, die dadurch entfernt wurden, dass das Nickeloxydul in oxalsaures Salz übergeführt und dieses aus ammoniakalischer Lösung umkrystallisirt wurde. Das absolut kobaltfreie Oxalat wurde geglüht, das entstandene Oxyd in Schwefelsäure gelöst und das Sulfat bei 440° vom Schwefelsäureüberschuss befreit.

Zur letzten Reinigung führte nun Baubigny das Sulfat in krystallinisches Schwefelnickel über, indem er etwa 70 *g* desselben in einem Liter Wasser löste und die Flüssigkeit bei der gerade herrschenden Temperatur mit Schwefelwasserstoff sättigte. Nun liess er eine halbe Stunde bei Luftabschluss stehen, filtrirte von der geringen Menge ausgeschiedenen Schwefelnickels ab und erhitzte die durch die frei gewordene Säure schwach saure Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefässe auf 100°, nachdem sie abermals mit Schwefelwasserstoff gesättigt war. Es scheidet sich unter diesen Umständen ein Theil des Nickels in Form von dichtem, krystallinischem Schwefelnickel aus, welches absolut frei von anderen Metallen ist und sich an der Luft nicht verändert.

Das Filtrat dampfte Baubigny zur Entfernung des Ueberschusses an freier Säure zur Trockne und schied daraus auf dieselbe Weise nochmals eine Partie krystallinischen, reinen Schwefelnickels aus.

Die beiden Portionen löste er einzeln in Königswasser, dampfte die

---

*) Ueber die Umstände, welche eine Ausfällung des Nickels durch Schwefelwasserstoff ermöglichen oder verhindern, sowie über die Mengen von Schwefelnickel, die sich im ersten Falle unter verschiedenen Verhältnissen ausscheiden, hat Baubigny ganz eingehende Studien gemacht und in mehreren besonderen Abhandlungen veröffentlicht. (Vergl. Comptes rendus **94**, 1473, 1595 u. 1715). Ich kann jedoch hier nur auf dieselben hinweisen.

Lösungen mit Schwefelsäure ein und erhielt so die beiden Nickelsulfatmengen, mit denen er die nachfolgenden Bestimmungen ausführte. Bei denselben musste er sehr viel länger auf 440° erhitzen um alle freie Schwefelsäure zu entfernen, als beim Kupfer- oder Zinksulfat, so dass er jedesmal erst nach 12stündigem Erhitzen eine Wägung ausführte.

a) Das nach sechzigstündigem Erhitzen constante Gewicht des angewandten Salzes betrug 6,2605 *g*. Beim längeren, zur Controle wiederholten Glühen bei der Schmelztemperatur des Goldes blieb ein Rückstand von 3,0225 *g* Nickeloxydul, es hatte sich verflüchtigt 3,238 *g* Schwefelsäureanhydrid. Dies ergibt, unter der Annahme S = 16,037, Ni = 29,372, unter der Annahme S = 16, Ni = 29,337.

b) In gleicher Weise lieferten 4,4935 *g* schwefelsaures Nickeloxydul 2,1695 *g* Nickeloxydul, woraus sich ergibt:

Wenn S = 16,037, Ni = 29,375, wenn S = 16, Ni = 29,340.

Im Mittel aus beiden Bestimmungen ist also

für S = 16,037 **Ni = 29,374**, für S = 16 **Ni = 29,339**. *)

Der Verfasser macht noch darauf aufmerksam, dass das Nickeloxydul bei Abschluss reducirender Gase keineswegs in Metall und Sauerstoff zerfällt, was neuerdings wieder von verschiedenen Seiten behauptet worden ist.

Eine neue Bestimmung des Aequivalentgewichtes des Antimons ist von J. Bongartz**) ausgeführt worden, da einerseits die früheren Bestimmungen differirende Werthe (120, 122 und eine auch 121) ergeben haben***) und weil ihm andererseits die neue von A. Classen und O. Bauer†) vorgeschlagene Methode der Analyse von Schwefelmetallen, speciell in ihrer Anwendung auf Schwefelantimon, besonders geeignet erschien, um auf relativ einfache Weise zu einem sicheren Resultate zu gelangen.

Die Herstellung des zur Analyse verwandten Schwefelantimons geschah auf folgende Weise.

---

*) Die früheren, äusserst zahlreichen Bestimmungen (vergl. diese Zeitschrift **11**, 248) schwanken zwischen den Zahlen 29,005 und 29,60. Die von dem Verfasser ausgeführte Methode hat nur Marignac ebenfalls zu benutzen versucht, jedoch ohne befriedigende Resultate, was nach Baubigny daher kommt, dass es ohne die Benutzung eines Schwefelbades kaum möglich sei das neutrale Sulfat zu erhalten.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16, 1942.

***) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 531; **19**, 130 und 385; **21**, 154 und 626.

†) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 217.

Reines (durch 6—8 maliges Fractioniren gereinigtes) Chlorantimon wurde mit überschüssigem reinem Schwefelammonium in einer grossen Platinschale digerirt und aus der erhaltenen Lösung wurde dann nach der von Classen und von Reis*) angegebenen Methode das metallische Antimon elektrolytisch ausgefällt. Es wurde auf diese Weise in Form von glänzenden Lamellen erhalten, welche nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol getrocknet wurden. Zur Entfernung etwa beigemengten Schwefels wurde das erhaltene Antimon im Achatmörser fein gepulvert, mit kohlensaurem Natron innig gemischt und über der Bunsen'schen Lampe geschmolzen; der erhaltene Regulus wurde noch einige Zeit mit verdünnter Salzsäure behandelt, mit Seesand abgerieben, getrocknet und sehr fein gepulvert.

Von diesem reinen Antimon wurde nun für jede Bestimmung eine gewisse Menge abgewogen und dann direct mit einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium in der Wärme behandelt. Wenn vollständige Auflösung eingetreten war, wurde zur Ueberführung etwa vorhandenen Kalihydrats in Kaliumsulfhydrat Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Hierauf wurde die Flüssigkeit stark verdünnt und unter fortwährendem Umrühren mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes wurde nun einige Zeit Luft eingeleitet und dann abfiltrirt. Der Niederschlag wurde nun so lange ausgewaschen, bis im ablaufenden Waschwasser keine Spur von Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure mehr aufgefunden werden konnte. Die Filtrate und Waschwasser erwiesen sich beim Prüfen alle als völlig antimonfrei.

Der erhaltene Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel, wurde nun in dem auf S. 216 dieses Heftes abgebildeten Apparate mit Salzsäure erhitzt, wodurch er unter Bildung von je drei Aequivalenten Schwefelwasserstoff auf ein Aequivalent Antimon zersetzt wurde. Das entweichende Schwefelwasserstoffgas wurde in der l. c. beschriebenen Weise durch Wasserstoffsuperoxyd in Schwefelsäure übergeführt und diese schliesslich als schwefelsaurer Baryt, der unter diesen Bedingungen sehr leicht ganz rein erhalten wird, gewogen.

Da sich Antimon, schwefelsaurer Baryt und darin enthaltener Schwefel in der durch die Formel $Sb : 3\,BaO, SO_3 : 3\,S$ angegebenen Weise zu einander verhalten müssen, so würden 100 Theile Antimon,

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 257.

wenn Sb = 120 wäre, verlangen 290,75 Theile schwefelsauren Baryt und 39,97 Theile Schwefel; wäre das Aequivalent Sb = 122, so würden 100 Theile Antimon verlangen 285,98 Theile schwefelsauren Baryt und 39,32 Theile Schwefel.*)

Folgendes sind die directen Versuchsresultate.

Angewandt g Antimon	Gefunden g schwefelsaurer Baryt	100 Theile Antimon entsprechen		Aequivalentgewicht
		Barytsulfat	Schwefel	
1,4921	4,3325	290,362	39,918	120,170
0,6132	1,7807	290,394	39,922	120,157
0,5388	1,5655	290,553	39,944	120,091
1,2118	3,5205	290,518	39,931	120,106
0,9570	2,7800	290,491	39,936	120,114
0,6487	1,8835	290,349	39,916	120,175
0,7280	2,1100	289,835	39,844	120,390
0,9535	2,7655	290,036	39,873	120,305
1,0275	2,9800	290,024	39,871	120,310
0,9635	2,7980	290,399	39,923	120,155
0,9255	2,6865	290,275	39,900	120,296
0,7635	2,2175	290,438	39,928	120,139

Das Mittel dieser 12 Versuche ergibt demnach das Aequivalent des Antimons, bezogen auf O = 7,9816, Sb = **120,193**, was ergeben würde, bezogen auf O = 8, Sb = **120,470**.

*) Diesen Berechnungen scheinen die von Clarke (vergl. diese Zeischrift **22**, 305) angegebenen Atomgewichte, bezogen auf H = 1 (Θ = 15,9633), zu Grunde gelegt zu sein, nämlich Ba = 136,763, Θ = 15,9633, S = 31,984.

Berichtigung.

Im 23sten Jahrgang dieser Zeitschrift S. 2 Zeile 8 v. o. lies „welche nicht Carbolsäure" statt „welche nicht in Carbolsäure".

Ein Beitrag zur Chemie des Weines.

Von

R. Kayser
in Nürnberg.

Die Literatur enthält einen fast überreichen Schatz von Weinuntersuchungen, trotzdem, oder vielleicht gerade deshalb, sind noch so manche Ungewissheiten und sogar directe Widersprüche vorhanden, wenn man die aus diesem analytischen Materiale geschöpften Anschauungen der Chemiker betrachtet. Mehrfache Gründe sind es, welche diese Erscheinung hervorrufen. Nicht zum wenigsten ist es die Unzuverlässigkeit der Materialien, welche den vorhandenen Untersuchungen zu Grunde gelegen haben. In der Regel wird allerdings von den betreffenden Analytikern angeführt, ihre Untersuchungen bezögen sich auf notorisch oder zuverlässig reine Weine, allein wodurch wollen sie die Gewissheit dieser ihrer Angabe beweisen? Doch wohl fast stets nur durch den hohen Grad von Glaubwürdigkeit und Gewissenhaftigkeit, den sie bei denjenigen Personen voraussetzen zu müssen glaubten, von denen sie ihr Untersuchungsmaterial bezogen; eine derartige Voraussetzung hat zur alleinigen Basis das persönliche Vertrauen, und wie oft ist schon das Vertrauen in Ehrenhaftigkeit und Gewissenhaftigkeit getäuscht worden!

Die Beweiskraft von Beobachtungen, die sich auf Dinge stützen, welche von den persönlichen Eigenschaften dritter Personen abhängen, kann stets nur eine relative sein. Nicht wenige Weinanalysen sind veröffentlicht worden als sich auf reine Weine beziehend und gewissermaassen als für solche typisch hingestellt, die mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit für Kunstproducte gehalten werden müssen. Wie schwer ist es übrigens schon das festzustellen, was man mit dem Begriffe: reiner Wein, zu bezeichnen hat, und welchen Modificationen muss derselbe Begriff nothwendiger Weise unterliegen, wenn man ihn auf Weine verschiedener Productionsgebiete anwendet! Die Operationen, welche zur Erzielung eines reinen Xeresweines erforderlich sind, würden auf das Product einer deutschen Traube angewendet, als unzulässig gelten. So viel im Allgemeinen über die vorzugsweise Grundlage unserer heutigen Kenntniss von der Chemie des Weines. Spärlich sind die Untersuchungen der Muttersubstanz des Weines: des unvergohrenen Traubensaftes oder Mostes und noch weit spärlicher die Untersuchungen und erst aus

neuerer Zeit datirend, welche Moste und denselben entsprechende Weine zum Gegenstande gehabt haben; und doch ist der zuletzt angeführte Modus der einzige, welcher dem Analytiker allein das volle Recht gibt, unter der Voraussetzung selbstverständlich, dass von ihm auch die Erzeugung des Mostes wie dessen Vergährung selber bewirkt worden war, von notorisch reinen Weinen als seinen Untersuchungsmaterialien zu sprechen. Hier liegt eine der Hauptaufgaben der önologischen Versuchsstationen, denn nur in solchen lassen sich derartige Untersuchungen mit den sich an dieselben knüpfenden Versuchen in ausreichendem Umfange ausführen.

Einstweilen jedoch und bis ein Boden von absoluter Sicherheit geschaffen sein wird, sind wir im Wesentlichen gezwungen, uns mit einem solchen von relativer Zuverlässigkeit zu begnügen, wie uns ihn die Untersuchung der Handelsweine bietet und aus diesem Grunde habe ich eine Anzahl von Weinuntersuchungen im Nachstehenden zusammengestellt, die ich im Verlaufe der letzten Jahre auszuführen Veranlassung hatte. Ich bemerke dazu noch, dass die nachstehenden Untersuchungen sich nur auf solche Weine beziehen, die entweder keine Veranlassung zur Beanstandung boten, oder aber bei welchen die Berechtigung einer Beanstandung sich zweifellos aus der Analyse ergab, wie z. B. bei gegypsten Weinen. Bei den gallisirten Weinen lag noch das entsprechende Zugeständniss der Producenten vor.

Die Methoden der Untersuchung sind im Wesentlichen dieselben, welche der Verein analytischer Chemiker für Weinuntersuchungen vereinbart hat. Bei den Zuckerbestimmungen wurden 10,0 *cc* Fehling'sche Lösung als 0,05 *g* Zucker entsprechend angenommen.

Bei den Glycerinbestimmungen ist eine Verdunstungscorrectur von 0,1 *g* für je 100 *cc* verdunsteter Flüssigkeit angebracht, aber auch stets Rücksicht genommen auf einen Gehalt des gewogenen Glycerins an Zucker oder Mineralsubstanz.

Von einer Bestimmung des specifischen Gewichtes der Weine habe ich abgesehen, da die Kenntniss desselben wohl kaum jemals von irgend einer Bedeutung für die Beurtheilung des Weines sein wird und sonach wohl in der Regel als eine nur die Arbeit, ohne entsprechendes Aequivalent, vermehrende Operation betrachtet werden kann.

Alle Zahlen in den Tabellen bedeuten Gramme in 100 *cc* Wein, mit alleiniger Ausnahme der Zahlen für Alkohol, welche Volumprocente angeben.

No.	Bezeichnung des Weines	Alkohol Vol.%	Extract	Mineralstoffe	Säure	Zucker	Weinsteinsäure	Glycerin	P_2O_5	SO_3	CaO	MgO	K_2O	Jahr der Untersuchung
	Pfälzer Weine.													
	Weissweine.													
1*	Haardter, 1878er	10,0	2,26	0,21	0,61	0,19	0,142	1,10	0,019	0,049	0,007	0,010	0,086	1879
2*	Deidesheimer, 1878er . .	10,5	2,56	0,24	0,56	0,34	0,123	1,20	0,021	0,048	0,008	0,009	0,110	1879
3*	Hambacher, 1878er . . .	10,3	2,30	0,21	0,61	0,12	0,101	1,08	0,012	0,028	0,007	0,008	0,092	1879
4*	Haardter, 1879er	8,7	2,20	0,23	0,70	0,16	0,128	0,90	0,015	0,030	0,010	0,012	0,098	1880
5*	Haardter, 1879er	10,1	2,20	0,21	0,61	0,24	0,120	1,00	0,009	0,049	0,008	0,009	0,090	1880
6*	Haardter, 1880er	10,5	2,60	0,25	0,62	0,40	0,098	1,12	0,010	0,032	0,007	0,010	0,114	1880
7	Hambacher, 1880er . . .	10,3	2,3	0,21	0,74	0,18	0,108	1,09	0,012	0,028	0,006	0,013	0,120	1880
8	Neustädter Grain, 1878	9,80	2,70	0,24	0,65	0,46	—	—	0,047	—	0,010	0,020	0,122	1882
9	Haardter Schlossberg, 1876	10,3	2,87	0,25	0,67	0,59	0,080	1,15	0,041	0,051	0,010	0,027	0,115	1882
10	Ungsteiner Herrenberg, 1878	10,10	2,59	0,22	0,49	0,42	0,186	—	0,040	0,028	0,006	0,025	0,105	1882
11	Deidesheimer Langenmorgen, 1878	10,80	3,07	0,25	0,670	0,784	0,120	1,15	0,046	—	0,011	0,017	0,106	1882
12	Deidesh. Kieselberg, 1878 .	10,60	3,34	0,24	0,472	1,242	—	—	—	0,036	0,008	0,019	—	1882
13	Forster Kirchenstück, 1874	12,35	3,01	0,23	0,525	0,745	0,074	1,550	0,048	—	0,008	0,020	—	1882
14	Deidesheimer Gewürztraminer, 1875	11,25	4,46	0,26	0,687	2,05	—	1,266	0,043	—	5,011	0,017	0,104	1882
15	Deidesh. Hofstück, 1875 .	12,70	4,59	0,25	0,675	1,90	—	—	0,016	—	—	0,020	—	1882
16	Forster Kirchenstück, Riesling Auslese, 1874 . .	12,80	5,06	0,27	0,59	2,78	0,058	—	0,040	—	—	0,018	—	1882
17	Forster Jesuitengarten, Ausbruch, 1874	11,70	9,33	0,29	0,55	6,88	0,042	1,29	0,036	0,058	0,007	0,021	—	1882

* Mit Rohrzucker gallisirt.

No.	Bezeichnung des Weines	Alkohol Vol.%	Extract	Mineralstoffe	Säure	Zucker	Weinsteinsäure	Glycerin	P_2O_5	SO_3	CaO	MgO	K_2O	Jahr der Untersuchung
18	Dürkheimer Feuerberg, 1876	9,30	2,43	0,24	0,61	0,36	0,064	1,08	0,045	—	0,010	0,015	0,098	
19	Wachenheimer Goldbächel, 1878	9,80	2,45	0,24	0,745	0,11	—	—	0,042	0,038	—	0,017	—	
20	Ruppertsberger Traminer, 1875	9,80	2,26	0,20	0,520	0,24	0,033	1,14	0,044	—	0,009	0,016	0,105	
21	Forster Ziegler, Riesl., 1876	12,20	2,48	0,20	0,535	0,18	—	1,28	0,034	—	—	—	0,078	
22	Forster Riesl. Auslese, 1875	11,60	2,68	0,18	0,375	0,64	0,015	1,24	0,030	—	0,006	0,015	0,082	
23	Forster Jesuitengarten, Auslese, 1875	13,20	4,04	0,24	0,600	1,86	0,063	1,300	0,049	0,051	0,009	0,019	0,097	
24	Deidesheimer Grain, Riesling Auslese, 1875 . .	13,50	4,05	0,24	0,580	1,79	0,060	1,410	0,048	0,050	0,007	0,018	0,100	1882 (Nr. 18–31)
25	Deidesheimer Kieselberg, Auslese, 1862	12,60	4,08	0,26	0,522	1,80	0,046	—	0,040	0,038	—	0,020	—	
26	Dürkheimer Michelsberg, Ausstich, 1874	10,2	14,15	0,38	0,76	11,44	0,144	1,10	0,056	0,081	0,009	0,026	0,143	
27	Forster Kirchenstück, Auslese, 1875	12,5	11,40	0,27	0,68	9,04	0,086	1,40	0,038	0,072	0,008	0,028	0,087	
28	**Neustädter, 1881 . . . .**	7,3	2,34	0,16	1,06	0,04	0,276	0,82	0,031	0,021	0,008	0,016	0,094	
29*	**dto. 1881 . . . .**	8,7	1,45	0,16	0,457	0,09	0,095	0,543	0,015	0,008	0,008	0,008	0,084	
30	**Deidesheimer, 1879 . . .**	10,2	2,36	0,21	0,745	0,12	0,124	1,12	0,028	0,030	0,010	0,017	0,091	
31**	**dto. 1881 . . .**	10,8	2,38	0,17	0,712	0,102	0,104	1,23	0,019	0,024	0,010	0,011	0,080	
32	**dto. 1878 . . .**	11,0	2,11	0,17	0,60	0,03	0,092	1,20	0,012	0,040	0,007	0,009	0,088	1879
33	**Neustädter, 1880 . . . .**	11,0	2,28	0,20	0,70	0,11	0,084	1,18	0,015	0,031	0,005	0,011	0,090	1882
34	**Deidesheimer, Auslese, 1882**	10,2	2,26	0,23	0,54	0,15	0,120	1,10	0,034	0,028	0,014	0,016	—	1883

	Rothweine.													
35	Gimmeldinger, 1878	10,3	2,95	0,27	0,487	0,444	0,100 Traubens. 0,035	1,18						1882
36	Königsbacher, 1876	11,0	3,08	0,29	0,504	0,540	0,70 Traubens. 0,020	1,34	0,039	0,037	0,002	0,016	0,094	
37	Königsb. Idig, Auslese, 1870	13,2	3,65	0,23	0,462	1,12	0,046	1,47	0,038	0,028	0,006	0,018	—	
38	Eschbacher, 1880	10,0	2,30	0,24	0,574	0,024	0,062 Traubens. 0,022	1,05	0,042	0,022	0,003	0,015	0,089	
39	Königsbacher, 1878	12,1	2,55	0,22	0,490	0,12	0,072 Traubens. 0,020	1,30	0,036	0,022	0,003	0,017	—	
40	Kallstadter, 1876	11,4	3,20	0,23	0,486	0,722	0,082	1,28	0,034	0,043	—	0,016	—	
41	Königsb. Idig, Auslese, 1874	13,3	2,88	0,22	0,406	0,642	0,041	1,422	0,039	0,031	0,006	0,018	0,081	
	Württemberger Weine.													
42	Rother Meersburger, 1881	6,4	2,83	0,22	Essigs. (0,024) 1,31	0,052	0,186	0,70	0,035	0,016	0,024	0,010	0,092	
43	Tauberwein (weiss), 1881	6,5	2,79	0,18	1,42	0,051	0,300	0,79	0,030	0,015	0,013	0,011	0,088	
44†	Besigheimer, 1882	7,8	2,42	0,29	0,846	0,145	0,360	0,91	0,023	0,017	0,023	0,013	0,140	
45†	Eiesheimer, 1882	4,0	1,259	0,22	Essigs. (0,194) 0,624	Spur	0,210	0,42	0,039	0,011	0,026	0,009	0,174	
	Moselweine.													
46	Brauneberger ?	10,3	2,665	0,185	0,645	0,343	—	—	0,041	0,014	0,006	0,021	—	1879
47	Pisporter ?	10,5	2,44	0,155	0,637	0,248	—	—	0,037	0,009	0,007	0,019	—	1879
48	Zeltinger ?	9,3	2,39	0,160	0,727	0,233	—	—	0,038	0,010	0,005	0,019	—	1879

* Mit Rohrzucker gallisirt und mit Alkohol verschnitten.

** Mit Rohrzucker gallisirt. † Vom Autor selber gekeltert.

No.	Bezeichnung des Weines		Alkohol Vol.%	Extract	Mineralstoffe	Säure	Zucker	Weinsteinsäure	Glycerin	P_2O_5	SO_3	CaO	MgO	K_2O	Jahr der Untersuchung
	Frankenweine.														
49	Abtswinder, 1878		6,4	2,46	0,235	1,125	0,060	0,351	0,70	0,030	0,022	0,016	0,023	0,140	
50	„ „		7,0	2,39	0,265	0,900	0,18	0,300	0,78	0,024	0,030	—	0,018	0,152	
51	„ „		5,8	2,655	0,265	1,072	0,24	—	0,64	0,027	0,032	0,011	0,017	0,142	
52	„ „		6,0	2,585	0,285	1,155	0,046	0,344	—	0,034	0,019	0,012	0,015	—	
53	„ „		6,4	2,405	0,245	1,190	0,065	—	—	0,029	—	0,010	0,016	—	
54	„ „		7,2	2,490	0,290	1,035	0,037	0,288	0,78	0,035	0,041	0,012	0,016	0,137	1879
55	„ „		6,8	2,585	0,265	1,085	0,098	0,277	—	—	0,027	0,012	0,017	—	
56	„ „		5,7	2,395	0,275	1,125	0,19	0,390	—	0,040	0,024	0,013	0,017	—	
57	„ „		5,6	2,375	0,235	1,095	0,43	0,311	—	0,028	0,031	0,013	0,018	0,135	
58	„ „		8,0	2,265	0,315	0,825	0,22	0,240	0,91	0,031	0,029	0,012	0,017	0,185	
	Italienische Weine.*)														
59	Barletta, 1877 . .		14,7	3,99	0,342	0,360	0,65	—	—	0,033	0,025	0,014	0,018	0,136	
60	Bari, 1877		13,6	3,46	0,352	0,510	0,53	—	—	0,036	0,018	0,008	0,019	—	
61	Brindisi, 1877 . .		13,9	3,77	0,330	0,450	0,40	—	—	—	0,013	0,012	0,018	0,113	
62	Bisceglie, 1877 . .		13,0	3,70	0,351	0,42	0,446	—	—	0,032	0,011	0,008	0,017	0,125	
63	Ruvo, 1877 . . .	roth	12,9	3,32	0,344	0,45	0,602	—	—	0,030	0,014	0,011	0,017	0,116	
64	Barletta, 1878 . .		13,5	3,95	0,365	0,502	0,847	—	—	—	0,017	—	—	—	
65	Brindisi, 1878 . .		13,7	4,04	0,300	0,412	0,806	—	—	—	0,023	—	—	—	1878
66	Bisceglie, 1878 . .		13,4	3,51	0,300	0,607	0,490	—	—	—	0,012	—	—	—	
67	Ruvo, 1878 . . .		12,1	3,29	0,270	0,405	0,440	—	—	—	0,023	—	—	—	
68	Bitonto, 1878. . .		12,0	3,12	0,235	0,405	0,340	—	—	—	0,014	—		—	
69	Bisceglie, weiss, 1878 . .		12,5	2,29	0,26	0,555	0,037	—	—	—	0,022	0,007	0,015	0,092	
70	Bitonto, weiss, 1878 . . .		12,5	2,23	0,26	0,465	0,070	—	—	—	0,023	0,007	0,017	0,105	

	Dalmatiner Weine.														
71	Rothwein, 1878		11,9	2,99	0,23	0,510	0,014	0,070	1,25	0,032	0,019	0,006	0,014	0,150	1882
72	„ 1879		12,2	3,59	0,28	0,825	0,125	—	1,35	0,035	0,032	0.005	0,016	0,147	
73	„ 1880		12,8	3,36	0,29	0,726	0,19	—	1,30	0,034	0,020	0,004	0,019	0,160	1883
74	„ 1881		11,7	3,05	0,27	0,668	0,16	—	1,09	0,034	0,024	0,006	0,015	0,156	
	Französische Weine.														
75**	Tournas, 1878 . .		12,9	3,02	0,31	0,42	0,54	0,082	1,40	0,029	0,090	0,008	0.032	0,182	
76***	Marly, 1878 . . .		13,5	2,82	0,26	0,48	0,48	0,094	0,88	0,028	0,042	0,007	0,028	0,104	
77	Médoc Maian, 1872		9,5	2,60	0,23	0,52	0,28	0,126	1,04	0,020	0,014	0,009	0,024	0,108	
78	Bordeaux, 1875 . .		8,6	2,40	0,21	0,46	0,26	0,104	0,90	0,026	0,020	0,010	0,023	0 114	
79†	Eulalie ?		11,4	2,30	0,26	0,48	0,30	0,084	1,20	0,012	0,028	0,006	0,014	0,124	1881
80†	Languedoc ? . . .		10,8	2,79	0,21	0,49	0,36	0,098	1,04	0,010	0,016	0,006	0,012	0,118	
81	Médoc St. Estèphe ?		10,1	2,39	0,23	0,38	0,27	0,140	0,98	0,032	0,016	0,008	0,031	0,108	
82††	Montagne ? . . .		10,3	3,16	0,37	0,42	0,21	0,124	1,12	0,011	0,148	0,007	0,010	0,190	
83	Brugnac ?		10,0	3,03	0,285	0,45	0,21	—	—	0,026	0,012	0,011	0,018	—	
84	Fronsac ?	Rothweine	8,5	2,74	0,235	0,46	0,24	—	—	0,022	0,032	0,008	0,014	—	
85	St. Foy ?		10,3	2,66	0,225	0,52	0,28	—	—	0,024	0,015	0,009	0,014	—	
86	Farques ?		11,5	3,88	0,230	0,54	0,84	—	—	0,024	0,020	0,009	0,015	—	1882
87**	Bordeaux ? . . .		12,5	2,61	0,380	0,51	0,114	—	1,30	0,036	0,153	0,012	0,020	0,182	
88	Médoc St. Julien ?		10,7	2,53	0,26	0,63	0,112	0,101	1,04	0,031	0,031	0,005	0,024	0,098	
89**	Roussillon ? . . .		14,6	3,43	0,51	0,65	0,108	—	—	0,026	0,212	0,006	0,018	0,324	
90**	Bordeaux ? . . .		10,3	2,33	0,36	0,74	0,20	—	—	0,024	0,127	0,010	0,015	0,185	
91***	„ ? . . .		11,9	2,65	0,23	0,68	0,31	0,072	1,04	0,027	0,038	0,004	0,016	—	1883
92†††	Languedoc ? . . .		10 8	2,86	0,325	0,38	0,34	0,092	0,74	0,024	0,089	0,010	0,012	—	

* Vergl. Repertorium der analyt Chemie **3**, 69, Apulische Weine, 1882er.
** Gegypst.
*** Alkoholisirt.
† Petiotisirt.
†† Petiotisirt und gegypst.
††† Dargestellt aus italienischen Weinen, Alkohol und Wasser.

No.	Bezeichnung des Weines		Alkohol Vol.%	Extract	Mineralstoffe	Säure	Zucker	Weinsteinsäure	Glycerin	P_2O_5	SO_3	CaO	MgO	K_2O	Jahr der Untersuchung
	Spanische Weine.*														
93**	Benicarlo, 1878 . .		17,0	3,43	0,430	0,345	0,45	—	1,09	0,023	0,177	0,010	0,016	0,182	1880
94	Valencia, 1878 . .	roth	15,6	3,81	0,600	0,45	0,54	—	—	0,033	0,276	0,009	0,014	0,215	1880
95	Alicante, 1878 . .	roth	12,0	2,81	0,670	0,43	0,39	—	—	0,027	0,259	0,006	0,014	0,235	1880
96**	Sevilla, 1878 . . .	roth	18,5	2,38	0,55	0,64	0,28	—	1,06	0,025	0,188	0,007	0,014	0,202	1881
97	Benicarlo ? . . .	roth	13,5	4,18	0,41	0,58	0,42	—	—	0,021	0,187	0,009	0,015	—	
98	Romana, 1878 . .	roth	15,3	3,40	0,60	0,45	0,34	Al_2O_3:0,003	—	0,026	0,240	0,006	0,014	—	
99**	Benicarlo ? . . .	roth	17,3	3,81	0,56	0,38	0,19	Al_2O_3:0,004	1,14	0,025	0,221	0,007	0,035	0,228	
100**	Andalusier, 1878 .	weiss	16,3	2,53	0,580	0,600	0,27	—	1,04	0,027	0,239	0,013	0,013	—	1880
101**	Sevilla, 1878 . . .	weiss	18,6	3,12	0,645	0,555	0,48	—	1,12	0,026	0,249	0,012	0,020	—	
102	Nördl. Spanien ? .	weiss	9,4	2,90	0,67	0,45	0,31	—	1,14	0,027	0,250	0,014	0,015	0,229	
103***	Xeres	weiss	18,0	3,22	0,40	0,35	0,62	Traubens. 0,032	0,92	0,016	0,165	0,011	0,007	0,172	
104†	**Malaga, 1874 . . . . .**		14,0	29,2	0,41	0,624	24,80	Traubens. 0,084	—	0,058	0,038	0,007	0,032	0,174	1879
105	**Malaga, Verschnitt . . .**		15,0	21,68	0,34	0,525	17,24	—	—	0,042	0,032	0,018	0,024	—	1879
106	**dto. geringe Qualität .**		—	—	—	—	—	—	—	0,041	—	—	—	—	1880
107†	**Façon Malaga . . . .**		—	—	—	—	—	—	—	0,010	—	—	—	—	1880
108††	**Malaga, roth goldener .**		15,4	17,90	0,33	0,675	5,0 Rohrzucker und 9,26 Invertz.	Traubens. 0,018	1,146	0,033	0,042	0,008	0,028	0,169	1882
109	**Malaga, 1879 . . . . .**		13,6	29,23	0,73	0,36	25,2	—	—	0,053	—	0,006	0,034	—	1882

* Sämmtliche Weine, mit **Ausnahme der Malagaweine, sind stark gegypst.**
** **Alkoholisirt.**
*** **Hergestellt aus stark gegypsten Weissweinen, Wasser und Alkohol.**
† **Ferner 0,002 % SiO_2, 0,003 % M_2O_3 und 0,003 % Fe.**
†† **Hergestellt aus Weisswein, Rohrzuckermelasse und Alkohol.**

Pfälzer Weine.

Die 41 untersuchten Pfälzer Weine sind theilweise von besonderem Interesse dadurch, dass sich unter ihnen Weine von ganz hervorragender Qualität von den besten Lagen der Rheinpfalz befinden, welche gelegentlich der bayerischen Landesausstellung in Nürnberg im Jahre 1882 zur Untersuchung gelangten. Es sind besonders die Nummern: 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 37, 41, welche als Auslese- oder Ausstich-Weine zu bezeichnen sind.

Magnesia und Phosphorsäure. Diese beiden Körper sind es vornehmlich, deren Mengenverhältnisse grossen Schwankungen unterliegen, sie sind aber auch noch dadurch von besonderer Bedeutung. dass ihre Menge sich bei der Aufbewahrung des Weines nicht vermindern oder erheblich vermehren kann, wie etwa das Kali, welches durch Weinsteinausscheidungen herabgemindert, die Schwefelsäure, die durch wiederholtes Schwefeln beträchtlich vermehrt wird.

Wird von den gallisirten Weinen abgesehen, so ist der Minimalgehalt an Magnesia 0,015 % MgO bei No. 18, 22, 38; der Maximalgehalt 0,028 % bei No. 27 (Auslesewein), als Mittel sämmtlicher Magnesiabestimmungen ergibt sich 0,019 %. Bei den gallisirten Weinen beträgt das Minimum 0,008 %, das Maximum 0,013 %, der Durchschnitt 0,010 % Magnesia. Der Durchschnittsgehalt der gallisirten Weine an Magnesia (0,010 %) bleibt sehr beträchtlich selbst hinter dem Minimalgehalte der nicht gallisirten Weine (0,015 %) zurück, es wird auch der letztere in keinem einzigen Falle erreicht.

Der Gehalt an Phosphorsäure schwankt zwischen 0,022 % und 0,056 % und betrug im Mittel 0,038 %; bei den gallisirten Weinen schwankte derselbe zwischen 0,009 % und 0,021 % P_2O_5; im Mittel waren vorhanden 0,014 %. Auch hier ist der mittlere Gehalt der gallisirten Weine an Phosphorsäure wesentlich geringer als der Minimalgehalt der nicht gallisirten Weine; übrigens will ich hinsichtlich der letzteren bemerken, dass nicht unwahrscheinlicher Weise unter ihnen manche durch Verschnitt von nicht gallisirten mit gallisirten Weinen hergestellt worden waren, was sich zur Zeit der Möglichkeit des chemischen Nachweises entzieht, demnach natürlich eine Herabminderung der Mineralsubstanz, besonders an P_2O_5 und MgO, in mehr oder minder erheblichem Grade bewirken muss. Von Interesse wird es sein, eine Zusammenstellung der Extractmengen, sowohl der gefundenen als der indicirten zu machen, aus der ersichtlich werden dürfte, in wie weit ein Vergleich der gefundenen Extractmenge mit der indicirten zulässig oder eventuell geboten ist.

Gefundene und indicirte Zahlen	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Säure	0,61	0,56	0,61	0,70	0,61	0,62	0,74	0,65	0.67	0.49	0,67
Mineralstoffe (Asche) .	0,21	0,24	0,21	0,23	0,21	0,25	0,21	0,24	0.25	0.22	0,25
Glycerin	1,10	1,20	1,08	0,90	1,00	1,12	1,09	ber. 0,98	1,15	ber. 1,10	1,15
Stickstoffhaltige Subst., Farb- u. Gerbstoffe .	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Zucker	0,19	0,34	0,12	0,16	0,24	0,40	0,18	0,46	0,59	0,42	0.78
Extract, indicirt . . .	2,31	2,54	2,22	2,19	2,26	2,59	2,42	2.53	2,86	2.43	3,05
Extract, gefunden . .	2,26	2,56	2 30	2,20	2,20	2,60	2,30	2,70	2.87	2,59	3,07
+ oder —	+	—	—	—	+	—	+	—	—	—	—
Differenz zw. indicirten und gefund. Extracten	0,05	0,02	0,08	0,01	0,06	0,01	0,12	0,17	0.01	0,16	0,02

Gefundene und indicirte Zahlen	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Säure	0,478	0,525	0,687	0,675	0,59	0,55	0,61	0,745	0,52	0,535
Mineralstoffe	0,24	0,23	0,260	0,25	0,27	0,29	0,24	0,24	0,20	0,20
Glycerin	ber. 1,06	1,350	1,266	ber. 1,27	ber. 1,28	1,29	1,08	ber. 0,98	1,14	1,28
Stickstoffhaltige Subst., Farb- u. Gerbstoffe .	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0.20	0,20	0,20
Zucker	1,242	0,745	2,05	1,90	2,78	6,88	0,36	0,11	0,24	0.18
Extract, indicirt . . .	3,214	3,050	4,463	4.295	5,12	0.21	2,49	0,275	2,30	2.395
Extract, gefunden . .	3.340	3,01	4,460	4,590	5,6	9,33	2,43	2,45	2,26	2,48
+ oder —	—	+	+	—	+	—	+	—	+	—
Differenz zw. indicirten und gefund. Extracten	0.126	0,049	0,003	0.285	0,06	0,12	0,06	0,175	0,04	0,085

Gefundene und indicirte Zahlen	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Säure	0,375	0,60	0,58	0,52	0,76	0,68	1,06	0,457	0,745	0,712
Mineralstoffe	0,18	0,24	0,24	0,25	0,38	0,27	0,16	0,160	0,21	0,17
Glycerin	1,24	1,30	1,41	ber. 1,26	1,10	1.40	0,82	0,543	1,12	1,23
Stickstoffhaltige Subst., Farb- u. Gerbstoffe .	0,24	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,200	0.20	0,20
Zucker	0.64	1,86	1,79	1,80	11,44	9,04	0,04	0,090	0,12	0,102
Extract, indicirt . . .	2,635	4,20	4,22	4,04	13,88	11,59	2.28	1,450	2,495	2,414
Extract, gefunden . .	2,68	4,04	4,05	4,08	14,15	11.40	2,34	1,45	2,36	2,38
+ oder —	—	+	+	—	—	+	—	—+	+	+
Differenz zw. indicirten und gefund. Extracten	0.045	0,16	0,17	0,04	0,27	0,19	0,06	0,00	0,135	0,034

Gefundene u. indic. Zahlen	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Säure	0,60	0,70.	0,54	0,487	0,504	0,462	0,574	0,490	0,486	0,406
Mineralstoffe	0,17	0,20	0,23	0,27	0,29	0,23	0,24	0,22	0,23	0,22
Glycerin	1,20	1,18	1,10	1,18	1,34	1.47	0,05	1,30	1,28	1,422
Stickstoffhaltige Subst., Farb- u. Gerbstoffe	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Zucker	0,03	0,11	0,15	0,444	0,54	1,12	0.024	0,12	0,722	0,642
Extract, indicirt	0,20	2,39	2,22	2,581	2,874	3,482	2,088	2,33	2,018	2,888
Extract, gefunden	2,11	2,28	2,26	2,95	3,08	3,65	2,30	2,55	3,20	2,88
+ oder —	+	+	—	—	—	—	—	—	—	+
Differenz zw. indicirten und gefund. Extracten	0,09	0,11	0,04	0.369	0.206	0,168	0,242	0,22	0,382	0,008

Württemberger, Mosel- und Franken-Weine.

Von den untersuchten Württemberger Weinen waren 42 und 43, wie leicht ersichtlich, aus sehr saueren und wohl zum grossen Theile unreifen Trauben dargestellt, bei ihnen ist der Magnesiagehalt auffallend gering, während der Gehalt an Phosphorsäure als ein normaler zu betrachten ist. Von besonderem Interesse ist der Eisheimer 45, der, wie auch 44. von mir selber aus mir überkommenen Trauben gekeltert worden war, seines geringen Extractgehaltes wegen, der 1.3 % noch nicht erreichte. Der geringe Extractgehalt erklärt sich jedoch leicht, wenn man die Extractcomponenten: Säure, Glycerin und Mineralstoffe betrachtet. Die Trauben enthielten gleichzeitig wenig Zucker und sehr wenig Säure, woraus auch naturgemäss ein sehr extractarmer Wein resultiren musste. Die Zahl der Moselweine ist selbstverständlich zu gering, um etwa irgend welche charakteristische Eigenschaft derselben bemerken zu können, was sich auch auf die Frankenweine bezieht.

Gefundene u. indic. Zahlen	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
	Essigs.			Essigs.						
Säure	1,286	1,42	0,846	0,440	0,785	0,637	0,727	1,125	0,900	1,172
Mineralstoffe	0,22	0,18	0,29	0,220	0,185	0,155	0,160	0,235	0,265	0,265
					ber.	ber.	ber.			
Glycerin	0,70	0,79	0,91	0,42	1,03	1,05	0,93	0,700	0,780	0,64
Stickstoffhaltige Subst., Farb- u. Gerbstoffe	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,200	0,200	0,200
Zucker	0,052	0,061	0,145	—	0,343	0,248	0,233	0,60	0,180	0,24
Extract, indicirt	2,458	2,651	2,391	1,28	2,543	2,290	2,250	2,330	2,325	2,517
Extract, gefunden	2,830	2,79	2,42	1,259	2,665	2,440	2,39	2,460	2,390	2,655
+ oder —	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+
Differenz zw. indicirten und gefund. Extracten	0,372	0,139	0,029	0,021	0,122	0,150	0,140	0,140	0,065	0,138

Gefundene und indicirte Zahlen	52	53	54	55	56	57	58
Säure	1,255	1,190	1,035	1,085	1,125	1,095	0,825
Mineralstoffe	0,285 ber.	0,245 ber.	0,290	0,265 ber.	0,275 ber.	0,235 ber.	0,315
Glycerin	0,600	0,640	0,780	0,680	0,570	0,560	0,910
Stickstoffhaltige Subst., Farb- u. Gerbstoffe	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
Zucker	0,046	0,065	0,037	0,098	0,190	0,130	0,120-
Extract, indicirt	2,486	2,340	2,342	2,328	2,360	2,220	2,370
Extract, gefunden	2,585	2,405	2,490	2,425	2,395	2,375	2,265
+ oder —	—	—	—	—	—	—	—
Differenz zw. indicirten und gefund. Extracten	0,099	0,055	0,148	0,097	0,035	0,155	0,105

Italienische und dalmatiner Weine.

Die meisten rothen Weine zeichnen sich aus durch einen sehr hohen Gehalt an Farbstoff und Gerbstoff, aus welchem Grunde sie als Verschnittweine sehr beliebt sind und vielfach verwendet werden. Der geringe Gehalt an Schwefelsäure ist sehr erklärlich, da die fraglichen Weine nicht gegypst und auch nicht geschwefelt werden.

Gefundene und indicirte Zahlen	59	60	61	62	63	64	65	66	67
Säure	0,360	0,510	0,450	0,420	0,450	0,502	0,412	0,607	0,405
Mineralstoffe	0,342 ber.	0,352 ber.	0,330 ber.	0,351 ber.	0,314 ber.	0,365 ber.	0,300 ber.	0,300 ber.	0,270 ber.
Glycerin	1,470	1,360	1,390	1,300	1,290	1,350	1,370	1,340	1,210
Stickstoffhaltige Subst., Farb- u. Gerbstoffe	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	2,200	0,200
Zucker	0,650	0,530	0,400	0,446	0,602	0,847	0,806	0,490	0,444
Extract, indicirt	3,042	2,952	2,770	2,717	2,886	3,264	3,088	2,937	2,529
Extract, gefunden	3,990	3,460	3,770	3,700	3,320	3,950	4,040	3,510	3,290
+ oder	-	—	—	—	—	—	—	—	—
Differenz zw. indicirten und gefund. Extracten	0,948	0,508	1,000	0,983	0,434	0,686	0,952	0,573	0,761

Gefundene und indicirte Zahlen	68	69	70	71	72	73	74
Säure	0,405	0,555	0,465	0,510	0,825	0,726	0,668
Mineralstoffe	0,235	0,260	0,260	0,230	0,280	0,290	0,270
Glycerin	ber. 1,200	ber. 1,250	ber. 1,250	1,250	1,350	1,300	1,090
Stickstoffhaltige Subst., Farb- u. Gerbstoffe	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
Zucker	0,340	0,037	0,070	0,014	0,125	0,190	0,160
Extract, indicirt	2,380	2,302	2,245	2,144	2,780	2,706	2,388
Extract, gefunden	3,120	2,290	2,230	2,990	3,590	3,360	3,050
+ oder −	−	+	+	−	−	−	−
Differenz zw. indicirten und gefund. Extracten	0,740	0,012	0,015	0,846	0,810	0,654	0,662

Französische Weine.

Gefundene und indicirte Zahlen	75	76	77	78	79	80	81	82	83
Säure	0,42	0,48	0,52	0,46	0,38	0,49	0,38	0,42	0,45
Mineralstoffe	0,31	0,26	0,53	0,21	0,26	0,21	0,23	0,37	0,285
Glycerin	1,40	0,88	1,04	0,90	1,20	1,04	0,98	1,12	ber. 1,00
Stickstoffhaltige Subst., Farb- u. Gerbstoffe	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Zucker	0,54	0,48	0,28	0,26	0,30	0,36	0,27	0,21	0,21
Extract, indicirt	2,87	2,30	2,27	2,03	2,34	2,30	2,06	2,32	2,145
Extract, gefunden	3,02	2,82	2,60	2,40	2,30	2,79	2,39	3,16	3,03
+ oder −	−	−	−	−	+	−	−	−	−
Differenz zw. indicirten und gefund. Extracten	0,15	0,52	0,33	0,37	0,04	0,49	0,33	0,84	0,885

Gefundene und indicirte Zahlen	84	85	86	87	88	89	90	91	92
Säure	0,46	0,52	0,54	0,51	0,63	0,65	0,44	0,68	0,38
Mineralstoffe	0,235	0,225	0,23	0,38	0,26	0,51	0,35	0,23	0,325
Glycerin	ber. 0,85	ber. 1,03	ber. 1,15	1,30	1,04	ber. 1,46	ber. 1,03	1,04	0,74
Stickstoffhaltige Subst., Farb- u. Gerbstoffe	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Zucker	0,24	0,28	0,84	0,114	0,112	0,108	0,20	0,31	0,34
Extract, indicirt	1,985	2,255	2,96	2,504	2,242	2,928	2,23	2,46	1,985
Extract, gefunden	2,74	2,66	3,88	2,61	2,53	3,430	2,33	2,65	2,860
+ oder −	−	−	−	−	−	−	−	−	−
Differenz zw. indicirten und gefund. Extracten	0,755	0,405	0,92	0,096	0,288	0,502	0,10	0,19	0,875

Sämmtliche französische Weine waren an Farb- und Gerbstoff mehr oder minder reiche Rothweine.

Spanische Weine.

Gefundene und indicirte Zahlen	93	94	95	96	97	98	99	100
Säure	0,345	0,45	0,43	0,64	0,58	0,45	0,38	0,60
Mineralstoffe	0,430	0,60	0,67	0,55	0,41	0,60	0,56	0,58
Glycerin	1,090	ber. 1,56	1,20	1,06	ber. 1,35	ber. 1,53	1,14	1,04
Stickstoffhaltige Subst., Farb- u. Gerbstoffe	0,200	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Zucker	0,450	0,54	0,39	0,28	0,42	0,34	0,19	0,17
Extract, indicirt	2,515	3,35	2,89	2,73	2,96	2,12	2,47	2,59
Extract, gefunden	3,430	3,81	2,81	2,88	4,18	3,40	3,81	2,53
+ oder −	—	—	+	—	—	—	—	+
Differenz zw. indicirten und gefund. Extracten	0,915	0,46	0,08	0,15	1,22	1,28	1,34	0,06

Gefundene und indicirte Zahlen	101	102	103	104	105	108	109
Säure	0,555	0,45	0,35	0,624	0,525	0,675	0,36
Mineralstoffe	0,645	0,67	0,40	0,410	0,340	0,33	0,73
Glycerin	1,12	1,14	0,92	ber. 1,40	ber. 1,50	1,146	ber. 1,36
Stickstoffhaltige Subst., Farb- u. Gerbstoffe	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,200	0,20
Zucker	0,18	0,31	0,62	24,80	17,24	14,26	25,20
Extract, indicirt	3,00	2,77	2,49	26,74	19,805	16,611	27,85
Extract, gefunden	3,12	2,90	3,22	29,20	21,680	17,900	29,23
+ oder −	—	—	—	—	—	—	—
Differenz zw. indicirten und gefund. Extracten	0,12	0,13	0,73	2,46	1,875	1,289	1,38

Die Weine 93, 97, 98, 99 waren sehr reich an Farbstoff und Gerbstoff.

Die untersuchten Weine lassen sich in drei Gruppen theilen:

1. Weine, völlig vergohren, mit nur geringem Zuckergehalt, ferner mit nur geringem Gehalt an Farbstoff und Gerbstoff: hierher gehören die meisten deutschen Weissweine, so weit sie nicht der dritten Gruppe angehören.

2. Weine, die reich an Farbstoff und Gerbstoff und entweder völlig vergohren sind oder weniger als 0,6 % Zucker enthalten; hierher gehören die meisten Rothweine.
3. Weine, die reichliche Mengen unvergohrenen Zuckers (mehr als 0,6 %) enthalten, wie Ausleseweine, Extractweine (Malaga).

Gruppe I.

Hierher gehören die Weine: 1 bis 11, 18 bis 22, 28 bis 34, ferner 43 bis 58, 69 und 70, 100 bis 102. Bei diesen 44 Weinen, zu denen solche gehören, deren Zusammensetzung man als typisch für jene der überwiegenden Mehrzahl der deutschen Weine überhaupt auffassen kann (z. B. 18 und 19), sind als nicht flüchtige Bestandtheile folgende Gruppen derselben in Betracht gezogen worden:

Säure. Es ist bekannt, dass die Berechnung der Acidität des Weines auf Weinsteinsäure früheren unrichtigen Voraussetzungen ihre Entstehung verdankt, nichts destoweniger ist es zweckmässig, diesen Berechnungsmodus beizubehalten, da das Aequivalent der ausser Weinsteinsäure noch zu berücksichtigenden Aepfelsäure nur wenig von dem der ersteren verschieden ist, wenigstens ist der Unterschied bei der Berechnung der Acidität kein wesentlicher, hat man z. B. zur Sättigung von 10 *cc* Wein 10 *cc* $^1/_{10}$ Alkali verbraucht, so berechnet sich hieraus 0,75 % Weinsteinsäure oder 0,67 % Aepfelsäure, es besteht in einem solchen Falle also nur eine Differenz von 0,08 % Säure. Von sonst noch im Weine vorhandenen nicht flüchtigen Säuren sind ausser der in sehr geringer Menge vorhandenen Bernsteinsäure keine weiteren bekannt, vielleicht nur noch, dass auch noch saure Phosphate unter Umständen einen wenn auch unwesentlichen Antheil an der Säure des Weines haben.

Mineralstoffe. Dieselben, als Asche bestimmt, enthalten selbstverständlich alle mineralischen Bestandtheile des Weines, ausserdem jedoch gewisse Mengen von Kohlensäure, die allerdings in der Regel nur sehr geringe sind, da die alkalische Beschaffenheit der Asche durchaus nicht immer von vorhandenem Kaliumcarbonat herrührt, sondern sehr oft von neutralem Kaliumphosphat oder, wie z. B. nicht selten bei gegypsten Weinen, von Kaliumsulfid; eine völlig neutral reagirende Asche gehört der erwähnten Ursachen halber auch zu den Seltenheiten. Falls Kohlensäure in der Asche vorhanden ist, so ist selbstverständlich deren

Menge in Abzug zu bringen, wenn man den eigentlichen Gehalt des Weines an in ihm vorhandenen Mineralstoffen angeben will. Da der Kohlensäuregehalt der Asche jedoch wohl nur selten (z. B. bei Jungweinen) 0,02 bis 0,03 % derselben übersteigt, so kann ihre Anwesenheit füglich ausser Berechnung bleiben.

Glycerin. Die zur Zeit wohl meist angewendete Methode ist die von Neubauer und Borgmann ausgearbeitete Methode Reichardt's. Es ist nicht zu verkennen, dass der genannten Methode mehrere Mängel anhaften, durch welche die nach ihr erhaltenen Resultate nur annähernd richtige sein können. Wendet man z. B. einen irgend erheblichen Ueberschuss von Kalk an, so wird Kali frei, welches wieder auf andere Bestandtheile des Weines zersetzend einwirkt, auch sogar noch in dem schliesslich gewogenen Glycerin vorhanden ist, wie ich mehrfach gefunden habe. Auf der anderen Seite ist es sehr schwer durch Extraction den Trockenrückstand völlig zu erschöpfen, wenn anders man nicht unverhältnissmässig grosse Alkoholmengen in Verwendung bringen will. Wahrscheinlich ist es nun allerdings, dass in dem endlichen Befunde sich diese verschiedenen Fehlerquellen nicht selten gegenseitig ausgleichen werden, so dass demnach das Resultat sich nur wenig von der Wirklichkeit entfernt. Eine gründliche, möglichst vielseitige Bearbeitung der Glycerinfrage wird in der That ein dringendes Bedürfniss. Bei den von mir ausgeführten Glycerinbestimmungen habe ich stets einen Ueberschuss von Kalk möglichst vermieden, ebenso ein zu weit gehendes Eintrocknen des kalkhaltigen Rückstandes.

Stickstoffhaltige Substanz, Gerbstoff, Farbstoff. Die Substanzen, welche hierher gehören, sind bekanntlich in Weinen, wie den in Rede stehenden, stets vorhanden, und zwar stets wenn auch in wechselnden doch nur geringen Mengen. Es ist unmöglich, die einzelnen dieser Körper mit Genauigkeit zu bestimmen, da wir sogar noch hinsichtlich ihrer Natur in Unkenntniss sind. Alle Bestimmungsversuche nach dieser Richtung hin können nur approximativ richtige Resultate geben, allein trotzdem machen die genannten Körper zusammen stets einen nicht unwesentlichen Bestandtheil des Weinextractes aus, so dass wenigstens eine Durchschnittszahl in Rechnung zu bringen ist. Hierbei kommt noch zu statten, dass reichlicherer Gehalt an Gerbstoff einen gleichzeitig vorhandenen reichlichen Gehalt an eiweissartigen Körpern ausschliessen wird und umgekehrt. Auf Grund der einschlägigen Unter-

suchungen ist man in der Lage, für die genannten Substanzen eine Durchschnittsmenge von 0,200 in 100 *cc* Wein als eine solche anzunehmen, die nur wenig nach aufwärts oder abwärts schwanken wird, jedenfalls nicht so viel, dass diese Schwankungen ein wesentlich anderes Zusammensetzungsverhältniss des Extractes hervorrufen könnten, worauf es hier nur ankommen kann.

Zucker. Bei der Bestimmung des Zuckergehaltes mittelst Fehling'scher Lösung ist es sehr wahrscheinlich nicht immer ausschliesslich Zucker, der die Reduction des Kupferoxydes bewirkt, da jedoch nach dieser Richtung hin noch keine eingehenden Untersuchungen angestellt sind, so kann dieser Umstand nicht weiter berücksichtigt werden.

Pectinstoffe wurden, als in der Regel in zu geringer Menge vorkommend, ausser Acht gelassen.

Indicirtes Extract. Die indicirte Extractmenge ist selbstverständlich nichts anderes als die Summe der einzelnen Extractcomponenten, welche bestimmt wurden, wozu noch die Durchschnittszahl für Gerbstoff etc. kommt, falls man, wie es in der Regel geschieht, Gerbstoff, Farbstoff und Stickstoff haltende Substanz nicht besonders bestimmt.

In wie fern man mit genügender, wenn auch nur annähernder Genauigkeit aus dem gefundenen Alkoholgehalte auf das demselben entsprechende Glycerinquantum schliessen kann, wird noch besonders besprochen werden. Durch die Kenntniss des indicirten Extractes ist man in der Lage, sowohl die Richtigkeit der einzelnen Bestimmungen controliren zu können, als auch die Sicherheit zu haben, dass kein wesentlicher Bestandtheil des untersuchten Weines ausser Acht gelassen worden ist. Die Zulässigkeit der Aufstellung eines indicirten Extractes findet ihre Bestätigung in den geringen Differenzen, die sich beim Vergleiche des indicirten Extractes mit dem gefundenen Extracte ergeben. In 14 Fällen ist die indicirte Extractmenge grösser als die gefundene und zwar ist die grösste Differenz 0,135 %, die Durchschnittsdifferenz 0.065 %, in der Mehrzahl der Fälle (29) ist die indicirte Extractmenge etwas geringer als die gefundene und zwar beträgt die grösste Differenz 0,175 %, die Durchschnittsdifferenz hingegen nur 0,084 %. Die Durchschnittsdifferenz in den 44 Fällen beträgt 0,039 % zu wenig indicirtes Extract. Eine grössere Uebereinstimmung ist selbstverständlich nicht zu erwarten, schon aus Gründen, die vorhin bei Besprechung der einzelnen Extractbestandtheile bereits Erwähnung fanden.

Gruppe II.

In diese Gruppe gehören vorzugsweise die Rothweine, für die bekanntlich ein höherer Gehalt an Gerbstoff neben ihrem specifischen Farbstoff charakteristisch ist. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass in diesen Fällen die Annahme eines Gehaltes von 0,2 % Farbstoff, Gerbstoff und stickstoffhaltiger Substanz ein viel zu geringer sein muss. Bei der Unsicherheit der Bestimmungsmethoden, sowie bei der grossen Dürftigkeit der nach dieser Richtung hin vorhandenen Literatur erscheint es zu gewagt, zumal bei der ausserordentlichen Verschiedenheit der Rothweine hinsichtlich ihrer Adstringenz und Farbenintensität, hier irgend welche Durchschnittszahlen annehmen zu wollen. Das Bestreben der Weinchemie muss darauf gerichtet sein, die hier vorhandenen Lücken der Literatur auszufüllen, wozu allerdings noch besondere Schwierigkeiten dadurch kommen, dass Farbstoff wie Gerbstoff bei Rothweinen bekanntlich in beständiger Veränderung und Abnahme begriffen sind. Im Allgemeinen wird man annehmen können, dass bei den untersuchten Rothweinen die nicht selten sehr beträchtlichen Differenzen zwischen indicirtem und gefundenem Extracte einem entsprechenden Mehrgehalt an Farbstoff und Gerbstoff zuzuschreiben sind, was auch mit den physikalischen Eigenschaften der betreffenden Weinarten in Uebereinstimmung steht; so zeigen die italienischen Rothweine, die besonders stark gefärbt und adstringirend sind, die grössten Differenzen, während die weissen, in unmittelbarer Nachbarschaft der rothen Weine producirten italienischen Weine in Gruppe I gehören und geringe Differenz zeigen. In Gruppe II gehören die Weine: 35 und 36, 38 und 39, 61 und 62, 66 bis 68, 71 bis 74, 75 bis 85, 87 bis 99, zusammen 39 Weine; Rothweine mit mehr als 0,6 % unvergohrenem Zucker wurden als zuckerreiche Weine, als bereits in die dritte Gruppe gehörig betrachtet.

Bei den Weinen dieser Gruppe muss naturgemäss das indicirte Extract in fast allen Fällen geringer als das gefundene sein, wie aus dem bereits Gesagten hervorgeht. Nur in vier Fällen (69, 70, 79, 95) war der indicirte Extract um 0,012; 0,015; 0,040; 0,080; also durchschnittlich um 0,037 % höher als der gefundene und handelte es sich in diesen Fällen um schwach gefärbte Weine von sehr geringer Adstringenz. In den übrigen 38 Fällen schwankt die Differenz zwischen indicirtem und gefundenem Extract zwischen 0,096 und 1,340 % und beträgt der Durchschnitt 0,585 %.

Gruppe III.

Hierher gehören alle jene Weine, welche mehr als 0,6 % Zuckergehalt besitzen und als zuckerreiche zu betrachten sind. Wie bekannt, kann dieser Zuckergehalt theils aus dem Moste stammen, wie bei den Auslese-, Ausbeer-, Ausstich- und ähnlichen Weinen, oder auch in Form von eingedicktem Traubensaft dem fertigen Weine mit oder ohne gleichzeitigen Alkoholzusatz beigegeben sein, z. B. Malaga, Madeira. Hierher kann man auch die sogenannten Façonweine rechnen, die als Surrogate für manche Südweine dienen.

Zu dieser Gruppe kann man rechnen die Weine: 12 bis 17; 23 bis 27; 37; 40 und 41; 59; 63 bis 65; 86; 103 bis 109; zusammen 21 Weine. In der Mehrzahl der Fälle (14) war mehr Extract gefunden als indicirt, besonders, wie leicht erklärlich, bei rothen Weinen und Extractweinen (Malaga), die Differenz schwankt zwischen 0,120 und 0,952 % und betrug im Mittel 0,443 %. In sieben Fällen war mehr Extract indicirt als gefunden und zwar zwischen 0,003 und 0,190 %, im Mittel 0,091 %.

Relation zwischen Alkohol und Glycerin.

No.		No.		No.		No.		No.	
1	11,0	23	9,8	45	10,5	67	—	89	—
2	11,4	24	10,4	46	—	68	—	90	—
3	10,4	25	—	47	—	69	—	91	alkoholisirt
4	10,3	26	10,7	48	—	70	—	92	alkoholisirt
5	9,9	27	11,2	49	10,9	71	10,5	93	alkoholisirt
6	10,6	28	11,1	50	11,1	72	10,0	94	—
7	10,5	29	alkoholisirt	51	11,1	73	10,1	95	—
8	—	30	10,9	52	—	74	9,3	96	alkoholisirt
9	11,1	31	11,3	53	—	75	10,7	97	—
10	—	32	10,9	54	10,8	76	alkoholisirt	98	—
11	10,6	33	10,7	55	—	77	11,4	99	alkoholisirt
12	—	34	10,7	56	—	78	11,6	100	alkoholisirt
13	10,9	35	11,4	57	—	79	10,5	101	alkoholisirt
14	11,2	36	12,1	58	11,3	80	9,6	102	12,1
15	—	37	11,1	59	—	81	9,7	103	alkoholisirt
16	—	38	10,5	60	—	82	10,8	104	—
17	11,0	39	10,7	61	—	83	—	105	—
18	11,6	40	11,2	62	—	84	—	106	—
19	—	41	10,6	63	—	85	—	107	—
20	11,6	42	10,9	64	—	86	—	108	alkoholisirt
21	10,5	43	12,1	65	—	87	10,4	—	
22	10,6	44	11,6	66	—	88	9,7		

Die geringste Quantität Glycerin, die in den hier in Betracht kommenden Weinen (56) vorhanden war, betrug 9,39 *g*; die höchste Quantität dagegen 12,1 *g* auf 100 *cc* Alkohol bei 15 ° C. Das Mittel sämmtlicher Analysen gibt eine Relation von 100 *cc* Alkohol auf 10,81 *g* Glycerin. Die Ursachen, aus welchen andere Autoren sowohl eine geringere als auch öfters eine grössere Quantität Glycerin für 100 Vol. Alkohol fanden, sind bereits angedeutet worden. Berücksichtigt man die erwähnten Umstände, so stehen die diesbezüglichen Resultate, welche besonders R. Fresenius und E. Borgmann bei ihren eingehenden Untersuchungen und Versuchen*) erhielten, in keinem unlösbaren Widerspruche mit den von mir erhaltenen Resultaten.

Da sich für den Glyceringehalt eine nur zwischen nicht allzu weit von einander entfernten Grenzen vorhandene Beziehung zum durch die Gährung entstandenen Alkohol ergibt, so kann auch der durchschnittliche Glyceringehalt der Weine aus ihrem Alkoholgehalte berechnet werden und ist das für die Praxis nicht ohne Wichtigkeit. Hat man z. B. Alkohol, Extract, Säure und Mineralstoffe (als Asche) bestimmt, so muss bei Berücksichtigung der stickstoffhaltigen Substanzen von Farbstoff und Gerbstoff, sowie von gefundenem Zucker der für Glycerin bleibende Extractrest zum Alkoholgehalte in einem Verhältnisse von wenigstens annähernd 10 Vol. : 1 Gewth. stehen, ist wesentlich mehr Alkohol vorhanden, so kann gleichwohl Glycerinzusatz stattgefunden haben oder es ist noch ein anderer Extractbestandtheil vorhanden, wie z. B. Gummi, von unreinem Stärkezucker herrührende rechtsdrehende Substanz, Rohrzucker. Einige Beispiele mögen zur Erläuterung dienen.

Wein No. 101 bezeichnet als Sevilla 1878 Weisswein.

Mineralstoffe	0,645 %	
Säure	0,555 «	
Zucker	0,480 «	
Stickstoffhaltige Substanz, Farbstoff und Gerbstoff	0,200	berechnet.
Der vorhandenen Alkoholmenge entspricht . . .	1,860	Glycerin.
Es müsste vorhanden sein	3,740 %	Extract.
Es wurde gefunden	3,120 «	
Differenz	0,620 «	«

Es ist sonach die für gefundenen Extract vorhandene Zahl um 0,620 *g* pro 100 *cc* Wein zu klein, sonach eine entsprechende Alkohol-

*) Diese Zeitschrift **22**, 46; **23**, 44.

menge als zugesetzt zu betrachten, wofür der directe Beweis durch die Glycerinbestimmung erbracht wird, bei welcher 1,12 % gefunden wurde. Die Differenz zwischen gefundenem Glycerin und indicirtem beträgt 0,74 *g*, entsprechend 7,0 % Alkohol, da die oben sich ergebende Differenz zwischen indicirtem und gefundenem Extract 0,62 *g* (entsprechend 6,2 % Alkohol, falls sie auf Glycerin bezogen wird) beträgt, so ist eine ausreichende Uebereinstimmung zwischen den beiden Differenzen vorhanden und der Nachweis geliefert, dass ungefähr 6 bis 7 Volumprocent Alkohol dem Weine zugesetzt worden waren.

Wein No. 109, bezeichnet als Malaga, rothgoldener, hellbräunliche Farbe.

Mineralstoffe	0.330 %	
Säure	0,675 «	
Zucker (nicht invertirt)	9.260 «	
Stickstoffhaltige Substanz, Gerbstoff und Farbstoff	0,200	(Corr.)
Der vorhandenen Alkoholmenge entspricht	1,540	Glycerin.
Es müsste vorhanden sein	12,005	Extract.
Es wurde gefunden	17,900	«
Differenz	4,095	«

Es ergab sich aus dieser Differenz, dass im untersuchten Weine noch ein anderweitiger Körper, ausser den bestimmten, vorhanden sein musste; es ergab dann auch die Analyse das Vorhandensein von weiteren 5 % Zucker, die als Rohrzucker vorhanden waren. Addirt man dieselben zu den oben angeführten 12,00 % Extract, so erhält man 17,00 % Extract; es bleibt alsdann nur noch 0.90 % des gefundenen Extractes ungedeckt, was übrigens in diesem Falle sich sehr leicht dadurch erklärt, dass zur Darstellung des betreffenden Weines Rohrzuckermelasse verwendet worden war, in welchem ausser Invertzucker und Rohrzucker bekanntlich noch beträchtliche Mengen anderer organischer Substanzen vorhanden sind. Die Glycerinbestimmung liefert dann noch den Beweis, dass auch ein Verschnitt mit Alkohol stattgefunden hatte.

Die angeführten beiden Beispiele werden genügen, um zu zeigen, in welcher Weise und in wie weit eine derartige Zusammenstellung Werth, wenigstens als eine Art von Vorprüfung, für den Oenochemiker gewinnen kann.

Die Analysen von gallisirten Weinen sind insofern nicht ohne Interesse, als man aus ihnen ersieht, dass bei Anwendung von reinen Materialien für die Erkennung der Gallisirung die wesentlichsten Factoren durch Bestimmung von Magnesia und Phosphorsäure erhalten werden.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der agricultur-chemischen Versuchsstation Karlsruhe.

Beiträge zur Weinanalyse.

(Fortsetzung)*)

von

Dr. J. **Nessler** und Dr. **M. Barth.**

12. Ueber quantitative Bestimmung von Fuchsin in Rothweinen.

Die Prüfung der Rothweine auf Fuchsin ist neuerdings wieder von grösserer Bedeutung geworden als dies lange Zeit hindurch der Fall gewesen war.

Der hiesigen Versuchsstation sind wenigstens im Laufe dieses Jahres bereits eine grössere Anzahl von Rothweinproben zugegangen, welche deutlich nachweisbare Mengen von Fuchsin enthielten, und ferner wurden derselben Wein- und Liqueurfarben zur Untersuchung eingeschickt, welche unter dem harmlosen Namen: Colorant végétal, Jus de troène, etc. im Handel vorkommen und in Wahrheit Gemische vegetabilischer Farben mit sehr beträchtlichen Mengen von Fuchsin sind.

Für eine quantitative Bestimmung des Fuchsins in Rothweinen, auch wenn dieselben Spuren davon enthalten, die sich nach der Romei'schen**) Methode (Ausschüttelung des mit Bleiessig versetzten Weines mit Amylalkohol) nicht mehr mit Sicherheit nachweisen lassen, ist die Methode von Falières***) vorzüglich geeignet, wenn sie in folgender Weise zu einem colorimetrischen Verfahren modificirt wird:

100 *cc* Rothwein werden in einem etwa 180—200 *cc* fassenden verschliessbaren Cylinder mit 5 *cc* starken Ammoniaks alkalisch gemacht, mit 30 *cc* Aether energisch durchgeschüttelt und unter fest aufgesetztem Stopfen einige Zeit zur Trennung der ätherischen Schicht von dem Wein stehen gelassen. Die Trennung geht in Cylindern von etwa 30 *mm* Weite ziemlich rasch und vollständig vor sich, auch wenn man bis zur Bildung einer vollständigen Emulsion durchgeschüttelt hatte;

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 43 ff., **21**, 198 und **22**, 159 ff.

) Diese Zeitschrift **11, 176.

***) Diese Zeitschrift **19**, 226.

sie vollzieht sich desto langsamer und unvollkommener, je ausgedehnter die Berührungsschicht beider Flüssigkeiten ist. Man giesst nun 20 *cc* der klaren ätherischen Flüssigkeit ab, was leicht gelingt, ohne dass man zu filtriren*) braucht und dunstet in einem Porzellanschälchen über einem weissen Wollfaden von genau 5 *cm* Länge bei gewöhnlicher Temperatur ein. Der während des Verdunstens zum Theil am Rande der Porzellanschale sich ansetzende Rückstand wird durch leichtes, vorsichtiges Umschwenken wieder in dem noch nicht verdunsteten Aether gelöst und so der eventuell extrahirte Farbstoff so gut wie vollständig auf der Faser des Wollfadens fixirt.

Zeigt der Wollfaden eine rosa oder rothe Färbung, so wird deren Intensität durch colorimetrischen Vergleich mit Fäden von bekanntem Fuchsingehalt bestimmt, die man sich am besten auf folgende Weise dauernd brauchbar herstellt:

Man löse 10 *mg* Fuchsin unter gelindem Erwärmen in etwa 50 *cc* wässeriger Flüssigkeit, welche etwas Citronensäure und etwas Weingeist enthält, lasse erkalten und bringe diese Lösung auf 100 *cc*. Die Flüssigkeit entspricht einem Fuchsingehalt von 10 *g* im Hektoliter. Durch geeignete Verdünnung, am besten mit Weiss- oder fuchsinfreiem Rothwein, stelle man sich Flüssigkeiten her, welche einem Gehalt von 500, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1 *mg* Fuchsin im Hektoliter entsprechen und behandle je 100 *cc* dieser Flüssigkeiten genau nach der oben angegebenen Methode; man wird finden, dass, wenn aller Farbstoff aus 20 *cc* der ätherischen Fuchsinlösung auf den 5 *cm* langen Wollfäden fixirt ist, sich 5 *mg* Fuchsin im Hektoliter noch deutlich, 2 *mg* im Hektoliter soeben noch nachweisen lassen.

Die so bereiteten Wollfäden lassen sich mit je einem gleich langen circa 3 *mm* breiten Stückchen rein weissen Cartons in Glasröhrchen von 5 *mm* lichter Weite und circa 80 bis 90 *mm* Länge so einschmelzen, dass der Carton die Unterlage des Fadens bildet und auf der vom Faden abgewandten Seite den der Färbung entsprechenden Fuchsingehalt verzeichnet trägt.

Werden diese Vergleichsproben in einem Glasgefäss mit geschwärzten Wänden oder in einem geeigneten Kästchen aufbewahrt, so büssen sie durch diese Abhaltung von Licht und Luft nichts von ihrer Farben-

*) Ein Abfiltriren der ätherischen Lösung vermeide man unter allen Umständen, da geringe Mengen von Fuchsin vollständig vom Filtrirpapier zurückgehalten werden und sich dem Nachweis entziehen können.

intensität ein und können bei jeder späteren, positives Resultat ergebenden Fuchsinprüfung nach obiger Methode zur colorimetrisch-quantitativen Bestimmung des Fuchsins benutzt werden.

Zweckmässigerweise schliesse man sich auch einen Wollfaden, der zur Prüfung eines fuchsinfreien Rothweins gedient hat, wie oben beschrieben, in ein Glasröhrchen ein.

So geringe Mengen von Fuchsin, wie sie die Grenze der Nachweisbarkeit bezeichnen (2 bis 5 *mg* im Hektoliter), können oft aus den Fasswandungen oder vom Fasshahn aus in einen Wein gelangen, wenn früher einmal in dem betreffenden Fass fuchsinhaltiger Wein enthalten gewesen war. Bekanntlich schlägt sich das Fuchsin nach längerer Zeit mit sich ausscheidenden Weinbestandtheilen in oft nicht unbeträchtlicher Menge nieder, auch wird es theilweise in den Poren der Fasswandungen zurückgehalten.*) Ein später in das Fass gelangender Wein kann nun möglicherweise Spuren des Fuchsins aus den Wandungen aufnehmen, wie folgender Versuch im Kleinen beweist. Mit Fuchsin gefärbtes Filtrirpapier wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis letzteres völlig farblos ablief, sodann das rosafarbene Papier in Weisswein gehängt, der sich in kurzer Zeit schwach röthlich färbte. Fuchsin konnte in diesem Weine deutlich nachgewiesen werden.

13. Zur Bestimmung des Gerbstoffs im Wein.

Die annähernde Bestimmung des Gerbstoffgehalts aus der Menge des in essigsaurer Flüssigkeit erzeugten Niederschlages von gerbsaurem Eisenoxyd**) wird bei vielen Weinen, insbesondere Weissweinen, durch Pectinkörper und solche Substanzen gestört, welche zuweilen schon beim blossen Stehen des Weines an der Luft Trübungen und Braunfärbungen bewirken. Diese Körper geben mit Eisenoxydsalzen graue, gallertartig voluminöse Niederschläge, welche sich mit dem gerbsauren Eisenoxyd gleichzeitig ausscheiden. Um deren beeinträchtigenden Einfluss zu beseitigen, verfahre man folgendermaassen:

12 *cc* Wein werden zur Abscheidung jener Körper mit 30 *cc* Weingeist versetzt und umgeschüttelt. Wenn sich die Trübung flockig zusammengeballt hat, werden 35 *cc* (entsprechend 10 *cc* Wein) durch ein Faltenfilter abfiltrirt, auf etwa 6 bis 7 *cc* eingedunstet und mit Wasser, bis die

*) Weinlaube 1881 S. 97.

) Vergl. diese Zeitschrift **22, 169.

Flüssigkeit 10 *cc* beträgt, in ein Reagensglas gespült, welches, oben circa 16 *mm* weit, nach unten schlank cylindrisch auf circa 8 *mm* lichte Weite so ausgezogen ist, dass der enge Raum etwa 4 *cc* beträgt; der letztere ist bürettenartig in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt; ausserdem besitzt das Reagensglas bei 10, 11, 20, 22 *cc* Gehaltsmarken. In diesem Rohr wird 1 *cc* concentrirter Lösung von essigsaurem Natron und 1 bis 2 Tropfen 10 procentiger Eisenchloridlösung hinzugefügt, umgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Hat sich das gerbsaure Eisenoxyd g l e i c h f ö r m i g abgesetzt, so entspricht 1 *cc* Niederschlag 0,033 %, 3 *cc* = 0,10 %, 6 *cc* = 0,2 % Gerbstoff.

Für die sich homogen absetzenden Niederschläge ergibt sich also folgende Tabelle über den approximativen Gerbstoffgehalt:

cc Niederschlag nach 24 Stunden	Gerbstoffgehalt des Weines	*cc* Niederschlag nach 24 Stunden	Gerbstoffgehalt des Weines
0,1	0,003 %	2,0	0,07 %
0,2	0,007 «	3,0	0,10 «
0,3	0,010 «	4,0	0,13 «
0,4	0,013 «	5,0	0,17 «
0,5	0,017 «	6,0	0,20 «
0,6	0,020 «	9,0	0,30 «
0,7	0,023 «	12,0	0,40 «
0,8	0,027 «		
0,9	0,030 «		
1,0	0,033 «		

Hat sich aus irgend welchen Gründen der Niederschlag nicht homogen abgesetzt,*) so ist er durch Umschütteln in der Flüssigkeit wieder gleichmässig zu vertheilen, und es sind über den Grad der Trübung Vergleichsversuche anzustellen. Im Allgemeinen kann dann die Beobachtung als Anhalt dienen, dass

bei 0,10 % Gerbstoffgehalt Verdünnen im Röhrchen mit destillirtem Wasser von 11 auf 22 *cc* und Umschwenken erforderlich ist, damit wie

bei 0,05 % die engen Stellen des Gläschens soeben durchscheinend werden, während die weiten ganz undurchsichtig bleiben,

bei 0,02 % die engen deutlich durchsichtig, die weiten soeben schwach durchscheinend,

*) Zuweilen bleibt auch bei sehr gerbstoffreichen Weinen (bei Rothweinen) der Niederschlag grossentheils in der Flüssigkeit suspendirt.

bei 0,01 % enge und weite Stellen durchsichtig sind und die Flüssigkeit von dunkel blaugrauer Farbe,
bei 0,005 % die Flüssigkeit licht blaugrau,
bei 0,002 % die Flüssigkeit noch deutlich grünlichgelb,
bei 0,001 % die Flüssigkeit sehr schwach grünlichgelb ist.

Bei Rothweinen führt man die Fällung des Gerbstoffs als Eisensalz am besten in graduirten Cylindern zu 25 *cc* aus, erleichtert bei starkem Gerbstoffgehalt das Absetzen des Niederschlags alsbald durch Verdünnen von 11 auf 22 *cc* und erst wenn er sich auch dann noch nicht absetzen mag, nimmt man mit dem entsprechend verdünnten Wein eine colorimetrische oder opacimetrische Vergleichsprüfung in oben beschriebenen Gläschen vor.

Die nach diesem Bestimmungsverfahren erhaltenen Resultate, wenn sie auch auf absolute Genauigkeit keinen grossen Anspruch machen, liefern doch einen Anhalt für die Beurtheilung der Weine nach folgenden Gesichtspunkten:

Weissweine mit viel Gerbstoff (0,03 % oder höhere Werthzahlen in der zweiten, nur ganz ausnahmsweise solche in der ersten Decimale zeigend) sind längere Zeit mit den Trestern in Berührung gewesen, oder sie haben vor dem Schönen Tanninzusatz erhalten und zwar mehr, als sich nachher mit dem Schönemittel abgeschieden hat; sie müssen entsprechend reich an Extract sein, sicher über der Minimalgrenze von 10 ‰ Extractrest stehen. Extractarme und zugleich gerbstoffreiche Weine sind Tresterweine oder Verschnitte echter Weine mit Tresterweinen.

Rothweine mit verhältnissmässig wenig Gerbstoff (0,05 bis 0,10 %) können Beerweine sein, d. h. ohne Kämme vergohren haben; für solche wird man als unterste Grenze des Extractgehalts nur etwa denjenigen mit 11 ‰ Extractrest beanspruchen dürfen. Rothweine mit weniger als 0,05 % Gerbstoff sind des Verschnitts mit Weissweinen dringend verdächtig, doch wird ein solches Urtheil mit Sicherheit nur dann ausgesprochen werden können, wenn zu dem allzu geringen Gerbstoffgehalt noch andere Abnormitäten hinzutreten; immerhin ist der Gerbstoffgehalt einer der Hülfsfactoren für die Beurtheilung des Rothweins in diesem Sinne.

Eine Verringerung des Gerbstoffgehalts kann unter Anderem durch Schönen eintreten; doch da die Schönefällung auch Farbstoff entfernt, so ist man bei Rothweinen im Allgemeinen mit den Schönedosen sehr

sparsam. Zwei Hühnereiweiss, oder 4 *g* Hausenblase (lufttrockene Substanz) auf 1 Hektoliter Wein verringern den Gerbstoffgehalt desselben um etwa 0,003 bis 0,005 %.

Rothweine mit mehr als 0,10 % Gerbstoff haben je nach der Menge (längere oder kürzere Zeit hindurch, oder bei mehr oder minder günstiger Temperatur) aus den Kämmen, Kernen und Hülsen mit dem Gerbstoff zugleich mehr oder weniger andere Extractivstoffe ausgelaugt; für solche Weine darf man mindestens 12 ‰ und im Verhältniss dem Gerbstoff entsprechend mehr Extractrest beanspruchen. Ganz besonders in den südlichen Ländern wird von den Weinen unter den dortigen Verhältnissen viel Gerbstoff aus den Trestern und Kämmen ausgezogen, so dass der Gehalt solcher Weine an Tannin zuweilen 0,4 % überschreitet.

Echte Rothweine mit 0,2 % und mehr Gerbstoff und mit 5 ‰ Säure haben nach unseren bisherigen Beobachtungen nicht weniger als 20 ‰ Gesammtextract.

14. Ueber die Flüchtigkeit des Glycerins bei 100° C. und einige Cautelen für die Glycerinbestimmung.

Bei der Bestimmung des Glycerins im Wein und anderen gegohrenen Flüssigkeiten ist es von Interesse, einen Anhalt für diejenigen Mengen von Glycerin zu bekommen, welche sich während der nothwendigen analytischen Manipulationen des Eindampfens und des Trocknens verflüchtigen und sich darüber klar zu werden, ob an den schliesslich gewogenen Mengen von Glycerin für das Gesammtbild der Untersuchungsergebnisse eine Correctur anzubringen sei oder nicht; erachtet man aber eine Correctur für nothwendig, dann muss dieselbe auch den thatsächlichen Verhältnissen nach Möglichkeit entsprechen; es dürfen nicht arithmetisch Resultate construirt werden, für deren Unmöglichkeit sich der experimentelle Beweis erbringen lässt.

Von diesem Gesichtspunkt aus verlohnt es sich, die Correctur, welche R. Kayser an den analytischen Ergebnissen der Glycerinbestimmung anzubringen vorschlägt, auf ihre Berechtigung zu prüfen. Kayser*) verlangt bekanntlich eine Addition von 150 *mg* Glycerin für je 100 *cc* verdampfte Flüssigkeit, und da er im Ganzen bei jeder

*) Repertorium der analyt. Chemie **4**, 56.

Glycerinbestimmung 250 *cc* Flüssigkeit (Wein, Alkohol, Alkohol-Aether) verdampft, so corrigirt er ohne Rücksicht auf die im Wein vorhandenen Glycerinmengen 0,375 % Glycerin in das Resultat einer jeden Glycerinbestimmung hinein.

Wir wurden durch diese Angaben Kayser's veranlasst, unsere früheren*) Versuche über die Flüchtigkeit des Glycerins bei 100° C. zu wiederholen und wesentlich zu erweitern; wir fanden, dass wir allerdings bei unserer früheren Arbeit über diesen Punkt nicht alle Factoren berücksichtigt haben, welche bei der Flüchtigkeit des Glycerins mitwirken, aber auch, dass für manche dieser Factoren die Möglichkeit kaum vorhanden sein dürfte, die Menge des unter ihrem Einfluss sich verflüchtigenden Glycerins quantitativ zu bestimmen.

I. Es wurden zuächst Versuche über die Flüchtigkeit des trocknen**) Glycerins im Extracttrockenkasten angestellt.

Man unterzog verschiedene Mengen in Gefässen aus verschiedenen Substanzen der Einwirkung einer Temperatur von 100° C. im Trockenkasten.

1) 1,000 *g* trocknes Glycerin in Platinschale von 80 *mm* oberem Durchmesser, 60 *mm* Durchmesser der unteren ebenen Fläche, 20 *mm* Höhe, erhitzt.

   Gewichtsverlust während der ersten 2 Stunden 46 *mg*, während der nächsten 2 Stunden 29 *mg*, während der letzten 3 Stunden 21 *mg*; folglich in je einer der letzten 3 Stunden etwa 7 *mg*.

2) 0,500 *g* Glycerin in gleicher Platinschale und auch sonst in gleicher Weise erhitzt.

   Gewichtsverlust während der ersten 2 Stunden 36 *mg*, in den nächsten 2 Stunden 28 *mg*, in den letzten 3 Stunden 23 *mg*; folglich in je einer der letzten 3 Stunden 7 bis 8 *mg*.

Die Grösse der mit Glycerin bedeckten Platinfläche war gegen Beendigung des Versuchs in beiden Schalen nahezu gleich gross; das Glycerin bildete in 1) eine dickere Schicht, aber nicht wesentlich grössere Horizontalfläche.

3) 1,000 *g* Glycerin wurde in Glasgefässen mit verticalen Wänden von 48 *mm* Durchmesser, 40 *mm* Höhe erhitzt.

*) Diese Zeitschrift **21**, 45.

**) 20 *g* Glycerin für diese Versuche vorher auf offenem Wasserbade 6 Stunden und im Trockenkasten 6 Stunden auf 100° C. erhitzt.

Gewichtsverlust in den ersten 2 Stunden 36 *mg*, in den nächsten 2 Stunden 14 *mg*, in den letzten 3 Stunden 5 *mg*; in je einer der letzten 3 Stunden 1 bis 2 *mg*.

4) 0,500 *g* verloren, in gleichem Gefäss in derselben Weise erhitzt, in den ersten 2 Stunden 45 *mg*, in den nächsten 2 Stunden 11 *mg*, in den letzten 3 Stunden 6 *mg*; also in je einer der letzten 3 Stunden 2 *mg*.

Die Resultate dieser Versuche des Erhitzens im Trockenkasten sind im Allgemeinen merklich verschieden von denen des Erhitzens unter sonst gleichen Umständen auf offenem Wasserbade; die Verdunstungsverluste sind sämmtlich geringer als bei den entsprechenden folgenden Versuchen und soweit dieser Unterschied nur auf Rechnung der im Trockenkasten herrschenden besonderen Verhältnisse zu stellen ist, sei es gestattet, eine Erklärung jener Ergebnisse schon hier vorzunehmen.

Es findet im Trockenkasten nur ein schwacher, gleichmässiger Luftzug von den kleinen Oeffnungen am unteren Thürrand nach dem oberen Abzugsrohr statt, welcher aber für das Entweichen etwaiger Wasserdämpfe, die ja bis zum Passiren des Abzugsrohres auf den Siedepunkt erhitzt bleiben, genügt; die Glycerindämpfe hingegen, welche bei 100° C. weit unter ihrer eigentlichen Siedepunktstemperatur sich befinden, haben das Bestreben, sich immer wieder zu condensiren. Es wird also allmählich der Trockenkasten sich mit einem dünnen, dem schwachen Luftzug nicht mehr vollständig folgenden Glycerin-Nebel füllen, welcher die weitere Verflüchtigung des Glycerins in dem Maasse erschwert als er selbst dichter wird. Innere Wände und besonders die Thür eines Trockenkastens, welcher anhaltend für Weinextractbestimmungen in Thätigkeit war, wird man nach längerer Zeit stets mit einer dünnen Schicht Glycerin überzogen finden. Das Trocknen der Weinextracte und des aus Weinen extrahirten Glycerins in dem doppelwandigen Kasten wird daher einen geringeren Glycerinverlust bedingen, als das gleich lange Trocknen auf offenem Wasserbade.

II. Flüchtigkeit des trocknen Glycerins auf offenem Wasserbade.

5) 1,000 *g* Glycerin in Platinschale je 1 Stunde lang auf flott dampfendem Wasserbade erhitzt, verlor a) 37 *mg*, b) 39 *mg*, c) 29 *mg*, d) 30 *mg*.

6) 0,500 *g* Glycerin in gleicher Weise behandelt, verlor in je 1 Stunde a) 34 *mg*, b) 29 *mg*, c) 24 *mg*, d) 30 *mg*.

7) 1,000 *g* wurde in einem der unter 3) beschriebenen Glasgefässe auf offenem Wasserbade erhitzt. Glycerinverluste in je 1 Stunde a) 30 *mg*, b) 18 *mg*.

8) 0,500 *g* in gleicher Weise erhitzt: Verlust a) 11 *mg*, b) 2 *mg*.

Die Wandungen der Gefässe beschlagen innen förmlich von einem dünnen, gleichmässigen Glycerinüberzug; im Inneren des Gefässes sieht man über dem Boden einen deutlichen Glycerinnebel stehen und so lange nicht ein genügend lebhafter Luftzug über das Gefäss weht, um diesen Nebel mit fortzureissen, bleibt er stehen und verhindert wohl die weitere Glycerinverdunstung so gut wie gänzlich; wird er durch einen stärkeren Luftzug aber hinweggerissen, dann kann sich neuer Nebel von verdunstendem Glycerin bilden; so erklärt sich die grosse, keiner erkennbaren Gesetzmässigkeit unterliegende Verschiedenheit der bei mehreren Versuchen in gleichen Zeiträumen verdunstenden Glycerinquantitäten, aber es ist klar, dass jenes Hinwegreissen der die Verdunstung hindernden Glycerinnebel um so leichter vollständig geschehen kann, je seichter das Gefäss ist; die Menge des aus einem Gefäss bei 100° verdunstenden Glycerins ist also unter Anderem um so geringer, je höher die Wandungen des Gefässes sind.

Um den Einfluss der Verdunstungsoberfläche auf die Menge des sich verflüchtigenden Glycerins zu erläutern, wurden zwei Platinschalen von sehr verschieden grosser Grundfläche gewählt und die Mengen des in ihnen verdunstenden Glycerins so bemessen, dass auch die grössere von beiden Bodenflächen davon völlig bedeckt blieb.

9) 2 *g* Glycerin in Platinschale von 60 *mm* Durchmesser der Verdunstungsoberfläche und 20 *mm* Höhe erhitzt.

Glycerinverlust in den ersten 2 Stunden 120 *mg*, in einer folgenden Stunde 54 *mg*.

10) 2 *g* Glycerin erhitzt in Platinschale von 38 *mm* Durchmesser der Verdunstungsfläche und 10 *mm* Höhe.

Gewichtsverlust in den ersten 2 Stunden 47 *mg*, in einer folgenden Stunde 20 *mg*.

Der Einfluss der Wärmeleitungsfähigkeit des Gefässmaterials ist aus dem Vergleich von Versuch 9) mit dem folgenden ersichtlich:

11) 2 *g* Glycerin in Glasschale von 57 *mm* Durchmesser, 20 *mm* Höhe erhitzt;

Gewichtsverlust in 1 Stunde a) 26 *mg*, b) 20 *mg*.

Aus den Versuchen 5 bis 11 erhellt also die Abhängigkeit der bei 100° verdunstenden Mengen trocknen Glycerins

a) von der Höhe der Wandungen, b) von der Wärmeleitungsfähigkeit des Gefässes, c) von der Grösse der Verdunstungsoberfläche.

III. Flüchtigkeit des Glycerins mit Wasserdämpfen.

Zur Herstellung der wässerigen Lösungen von bestimmtem Glyceringehalt wurden circa 20 *g* Glycerin 16 Stunden lang bei 100° C. getrocknet, davon eine Lösung bereitet, welche genau 10 *g* in 100 *cc* enthielt und diese den Versuchen entsprechend verdünnt.

Die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen wurde in folgender Weise bestimmt:

Da beim Eindampfen zur Syrupconsistenz im Rückstande noch geringe Wassermengen zurückgehalten werden, so konnte dessen Wägen unmittelbar nach Erzielung der Syrupconsistenz keinen Anhalt für verflüchtigte Glycerinmengen bieten; dieser Rückstand wurde daher von dem Zeitpunkt der erreichten Syrupconsistenz an noch genau 1 Stunde auf flott wirkendem, freiem Wasserbade weiter stehen gelassen, durch Wägung die Gesammtverflüchtigung mit den Wasserdämpfen und bei einstündigem Trocken-Erhitzen (W + T) *) bestimmt, dann noch 1 Stunde in derselben Weise trocken erhitzt, durch erneute Wägung T *) bestimmt und aus der Differenz W *) gefunden.

Von Interesse schien hierbei die Zeitdauer, welche zur Erreichung der Syrupconsistenz bei verschiedenen Flüssigkeitsmengen erforderlich ist.

In unseren Versuchen (in Platinschalen) wurde die Syrupconsistenz erreicht: bei 25 *cc* Flüssigkeit in circa 25 Minuten

« 50 « « « 47 bis 50 «

« 100 « « « 82 bis 85 «

Es sind nun sowohl die Flüssigkeitsmengen, welche zur Verdampfung gebracht wurden, als auch der procentische Glyceringehalt der Flüssigkeiten, bei den folgenden Versuchen verschieden gewählt.

---

*) W ist die mit Wasserdämpfen verflüchtigte, T die bei einstündigem Trocken-Erhitzen verflüchtigte Glycerinmenge.

12) 1,000 *g* Glycerin in 100 *cc* wässeriger Flüssigkeit
W + T 84 *mg*, T 33 *mg*, folglich W 51 *mg*.

13) 1,000 *g* Glycerin in 50 *cc* Flüssigkeit
W + T 79 *mg*, T 30 *mg*, folglich W 49 *mg*.

14) 0,500 *g*	Glycerin	in	100 *cc*	Flüssigkeit;	W 24 *mg*
15) 0,500 «	«	«	50 «	«	W 27 «
16) 0,500 «	«	«	25 «	«	W 34 «
17) 0,250 «	«	«	25 «	«	W 23 «

Der Einfluss der verdampften Flüssigkeitsmengen auf die Menge sich verflüchtigenden Glycerins ist deutlich ersichtlich aus 12, 15, 17; diese Lösungen sind 1 procentig; mit der grösseren Wassermenge verdunstet die grössere Glycerinquantität; dasselbe ersieht man aus dem Vergleich der 2 procentigen Lösungen 13 und 16. Alle Versuche aber zeigen deutlich, wie der Einfluss des procentischen Glyceringehaltes sich geltend macht: in 13 verdampfen mit 50 *cc* nur 2 *mg* weniger Glycerin als in 12 mit 100 *cc*; die Lösung 13 ist 2 procentig, 12 ist 1 procentig.

In 14, 15, 16 verdampfte von absolut gleichen Mengen mit dem grössten Flüssigkeitsquantum am wenigsten Glycerin, mit dem geringsten Flüssigkeitsquantum am meisten Glycerin, weil 14 die procentisch glycerinärmste, 16 die glycerinreichste Flüssigkeit ist.

Jedenfalls ist die Verflüchtigung des Glycerins mit Wasserdämpfen zum Theil als ein mechanisches Fortgerissenwerden mit den leicht entweichenden Wasserdämpfen zu betrachten und dann ist es erklärlich, dass mit einer bestimmten Menge Wasserdampf aus einer Glycerinlösung um so mehr Glycerin fortgeführt werden wird, je mehr davon in je einem Cubikcentimeter Wasser gelöst ist.

In keinem der Versuche reicht die verdunstete Glycerinmenge an die von Kayser für je 100 *cc* Flüssigkeit angenommene (150 *mg*) heran, am deutlichsten aber geht die Haltlosigkeit der Kayser'schen Annahme aus dem folgenden Versuch hervor, bei welchem in 100 *cc* nur 100 *mg* Glycerin gelöst sind, also nach Kayser gar kein Glycerinrückstand erhalten werden durfte.

18) 0,100 *g* Glycerin in 100 *cc* Flüssigkeit.
W + T 38 *mg*, T 16 *mg*, folglich W 22 *mg*.

Der Rest von 46 *mg* trocknem Glycerin verflüchtigte sich nach $2^1/_2$ stündigem Erhitzen.

Es machen sich also bei der Flüchtigkeit des Glycerins mit Wasserdämpfen beide Einflüsse, sowohl der des procentischen Glyceringehalts, als auch der der verdampfenden Wassermenge gleichzeitig geltend und je glycerinreicher die betreffenden Flüssigkeiten sind, desto mehr wird der erstere, je glycerinärmer sie sind, desto mehr wird der letztere vorherrschen.

Kayser macht für seine Annahme keinen Unterschied zwischen Verdampfen mit Wasser und Verdampfen mit Weingeist; es erschien nicht uninteressant zu prüfen, ob in dieser Hinsicht bezüglich der Flüchtigkeit des Glycerins ein Unterschied besteht oder nicht.

IV. Flüchtigkeit des Glycerins mit Weingeistdämpfen.

Die alkoholischen Lösungen wurden in analoger Weise wie die wässerigen, mit 96 procentigem Weingeist und 16 Stunden bei 100° C. getrocknetem Glycerin dargestellt.

Das Eindampfen geschah auf schwach kochendem Wasserbade so, dass nur geringes Wallen der alkoholischen Flüssigkeit stattfand. In Versuch 21 wurde einmal sehr lebhaftes Aufsprudeln (aber ohne Ueberlaufen) beobachtet. Nach dem Verdampfen des Weingeists wurde das Wasserbad für das nothwendige Trockenerhitzen in lebhaftes Kochen gebracht.

19) 1 *g* Glycerin in 100 *cc* weingeistiger Flüssigkeit.
Verlust mit Alkoholdämpfen (A) und bei 1 stündigem Trockenerhitzen (T) = A + T = 87 *mg*; T 38 *mg*, folglich A 49 *mg*.

20) 0,500 *g* Glycerin in 100 *cc* Weingeist:
A + T 105 *mg*, T 36 *mg*, folglich A 69 *mg*.

21) 1 *g* Glycerin in 50 *cc* Weingeist:
A + T 125 *mg*, T 60 *mg*, folglich A 65 *mg*.

22) 0,500 *g* Glycerin in 50 *cc* Weingeist:
A + T 101 *mg*, T 36 *mg*. folglich A 65 *mg*.

23) 0,250 *g* Glycerin in 50 *cc* Weingeist:
A + T 90 *mg*, T 25 *mg*, folglich A 65 *mg*.

Diese Ergebnisse, so gleichmässig die Werthe für das mit Weingeist verflüchtigte Glycerin zu sein scheinen, lassen doch auf die letzteren keinen unmittelbaren Schluss zu; es wirken hier beim Verlust an Glycerin diejenigen Partikeln mit, welche beim Aufsprudeln der siedenden Flüssigkeit, sei dies auch noch so gering, verspritzen. Der hohe Werth für T in 21) erklärt sich wohl dadurch, dass das Glycerin

12) 1,000 *g* Glycerin in 100 *cc* wässeriger Flüssigkeit
W + T 84 *mg*, T 33 *mg*, folglich W 51 *mg*.

13) 1,000 *g* Glycerin in 50 *cc* Flüssigkeit
W + T 79 *mg*, T 30 *mg*, folglich W 49 *mg*.

14) 0,500 *g* Glycerin in 100 *cc* Flüssigkeit; W 24 *mg*
15) 0,500 « « « 50 « « W 27 «
16) 0,500 « « « 25 « « W 34 «
17) 0,250 « « « 25 « « W 23 «

Der Einfluss der verdampften Flüssigkeitsmengen auf die Menge sich verflüchtigenden Glycerins ist deutlich ersichtlich aus 12, 15. 17: diese Lösungen sind 1 procentig; mit der grösseren Wassermenge verdunstet die grössere Glycerinquantität; dasselbe ersieht man aus dem Vergleich der 2 procentigen Lösungen 13 und 16. Alle Versuche aber zeigen deutlich, wie der Einfluss des procentischen Glyceringehaltes sich geltend macht: in 13 verdampfen mit 50 *cc* nur 2 *mg* weniger Glycerin als in 12 mit 100 *cc*; die Lösung 13 ist 2 procentig, 12 ist 1 procentig.

In 14, 15, 16 verdampfte von absolut gleichen Mengen mit dem grössten Flüssigkeitsquantum am wenigsten Glycerin, mit dem geringsten Flüssigkeitsquantum am meisten Glycerin, weil 14 die procentisch glycerinärmste, 16 die glycerinreichste Flüssigkeit ist.

Jedenfalls ist die Verflüchtigung des Glycerins mit Wasserdämpfen zum Theil als ein mechanisches Fortgerissenwerden mit den leicht entweichenden Wasserdämpfen zu betrachten und dann ist es erklärlich, dass mit einer bestimmten Menge Wasserdampf aus einer Glycerinlösung um so mehr Glycerin fortgeführt werden wird, je mehr davon in je einem Cubikcentimeter Wasser gelöst ist.

In keinem der Versuche reicht die verdunstete Glycerinmenge an die von Kayser für je 100 *cc* Flüssigkeit angenommene (150 *mg*) heran, am deutlichsten aber geht die Haltlosigkeit der Kayser'schen Annahme aus dem folgenden Versuch hervor, bei welchem in 100 *cc* nur 100 *mg* Glycerin gelöst sind, also nach Kayser gar kein Glycerinrückstand erhalten werden durfte.

18) 0,100 *g* Glycerin in 100 *cc* Flüssigkeit.
W + T 38 *mg*, T 16 *mg*, folglich W 22 *mg*.

Der Rest von 46 *mg* trocknem Glycerin verflüchtigte sich nach $2^1/_2$ stündigem Erhitzen.

Es machen sich also bei der Flüchtigkeit des Glycerins mit Wasserdämpfen beide Einflüsse, sowohl der des procentischen Glyceringehalts, als auch der der verdampfenden Wassermenge gleichzeitig geltend und je glycerinreicher die betreffenden Flüssigkeiten sind, desto mehr wird der erstere, je glycerinärmer sie sind, desto mehr wird der letztere vorherrschen.

Kayser macht für seine Annahme keinen Unterschied zwischen Verdampfen mit Wasser und Verdampfen mit Weingeist; es erschien nicht uninteressant zu prüfen, ob in dieser Hinsicht bezüglich der Flüchtigkeit des Glycerins ein Unterschied besteht oder nicht.

IV. Flüchtigkeit des Glycerins mit Weingeistdämpfen.

Die alkoholischen Lösungen wurden in analoger Weise wie die wässerigen, mit 96 procentigem Weingeist und 16 Stunden bei 100° C. getrocknetem Glycerin dargestellt.

Das Eindampfen geschah auf schwach kochendem Wasserbade so, dass nur geringes Wallen der alkoholischen Flüssigkeit stattfand. In Versuch 21 wurde einmal sehr lebhaftes Aufsprudeln (aber ohne Ueberlaufen) beobachtet. Nach dem Verdampfen des Weingeists wurde das Wasserbad für das nothwendige Trockenerhitzen in lebhaftes Kochen gebracht.

19) 1 *g* Glycerin in 100 *cc* weingeistiger Flüssigkeit.
Verlust mit Alkoholdämpfen (A) und bei 1 stündigem Trockenerhitzen (T) = A + T = 87 *mg*; T 38 *mg*, folglich A 49 *mg*.

20) 0,500 *g* Glycerin in 100 *cc* Weingeist:
A + T 105 *mg*, T 36 *mg*, folglich A 69 *mg*.

21) 1 *g* Glycerin in 50 *cc* Weingeist:
A + T 125 *mg*, T 60 *mg*, folglich A 65 *mg*.

22) 0,500 *g* Glycerin in 50 *cc* Weingeist:
A + T 101 *mg*, T 36 *mg*. folglich A 65 *mg*.

23) 0,250 *g* Glycerin in 50 *cc* Weingeist:
A + T 90 *mg*, T 25 *mg*, folglich A 65 *mg*.

Diese Ergebnisse, so gleichmässig die Werthe für das mit Weingeist verflüchtigte Glycerin zu sein scheinen, lassen doch auf die letzteren keinen unmittelbaren Schluss zu; es wirken hier beim Verlust an Glycerin diejenigen Partikeln mit, welche beim Aufsprudeln der siedenden Flüssigkeit, sei dies auch noch so gering, verspritzen. Der hohe Werth für T in 21) erklärt sich wohl dadurch, dass das Glycerin

hier einmal eine ungewöhnlich dünne Lage mit sehr grosser Oberfläche gebildet hat.

Sollen die Versuche über die Verflüchtigung mit Weingeistdämpfen aber analog denen unter III. werden, so muss das sprudelnde Kochen nicht nur möglichst, sondern ganz vermieden werden. Dies ist zu erreichen, indem man auf das lebhaft kochende Wasserbad eine dünnwandige, gläserne Krystallisirschale mit Wasser setzt und dahinein die Schale mit der alkoholischen Glycerinlösung. So wurde ein Parallelversuch angesetzt, bei welchem der Weingeist in längerer Zeit, aber ohne jedes Wallen verdunstete; das Trockenerhitzen geschah wieder unmittelbar auf dem lebhaft arbeitenden Wasserbade; das Resultat war folgendes:

24) 1 *g* Glycerin und 50 *cc* Weingeist:

A + T 50 *mg*, T 48 *mg*, A 2 *mg*.

Die Verluste unter 19 bis 23 sind also nur zum kleinsten Theil durch Flüchtigkeit mit Alkoholdämpfen, zum grössten durch Verspritzen während des Wallens bedingt; letztere lassen sich auch bei Glycerinbestimmungen in Weinen ohne allzu grossen Zeitaufwand durch geeignete Vorsichtsmaassregeln vermeiden.

Diese 24 Versuche beweisen deutlich, dass die Kayser'sche Correctur keine Berechtigung hat, dass die Flüchtigkeit des Glycerins für sich und mit Wasser- und Weingeistdämpfen von verschiedenen Factoren gleichzeitig beeinflusst wird, für die uns zum Theil der sichere Maassstab fehlt, in keinem Falle aber die Grösse der von Kayser angenommenen Zahl erreicht.

Es ist vielmehr angezeigt, die bei der Glycerinbestimmung in Weinen erhaltenen analytischen Resultate ohne jede Correctur anzunehmen, bei der Ausführung der Bestimmung sich möglichst genau an die anerkannt gute Neubauer-Borgmann'sche Methode*) zu halten, dabei insbesondere sorgfältigst jene Einzelheiten zu beobachten, welche Glycerinverluste durch ungenügendes Auslaugen und Verflüchtigen auf das geringste Maass zurückführen und der Beurtheilung die Borgmann'schen**) Zahlen über das Verhältniss von Weingeist zu Glycerin zu Grunde zu legen, welche ja im Wesentlichen auch mit den unsrigen***) übereinstimmen.

---

*) Diese Zeitschrift **17**, 442.

) Diese Zeitschrift **22, 58.

***) Diese Zeitschrift **21**, 52.

Auch für den Vergleich des Gesammtextractes mit der Summe der einzeln bestimmten Extractcomponenten, soweit ein solcher Vergleich überhaupt Berechtigung hat, ist logischerweise die uncorrigirte Zahl für Glycerin in Betracht zu ziehen; denn bei der Extractbestimmung wird während des Eindampfens des Weines auf dem Wasserbade und des Trocknens im Kasten eine ungefähr analoge Menge Glycerin verflüchtigt, wie bei der Glycerinbestimmung.

Unter den bei der Bestimmung des Glycerins besonders zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln heben wir hervor:

Vermeiden des wallenden Siedens bei jedem Eindampfen, Beigabe von etwa 3 *g* feinem Sand zu dem mit Kalk versetzten Eindampfrückstande, vollständiges Losarbeiten des letzteren von den Schalenwandungen unter Befeuchten mit etwas Weingeist und Verreiben zu Brei von ganz gleichmässig feinem Korn, nach Beigabe von etwa 40 *cc* Weingeist Erhitzen des Ganzen unter Umrühren bis nahe zum Siedepunkt des Weingeists; Auswaschen des Kalkniederschlages mit so viel heissem Weingeist, dass die Gesammtmenge davon etwa 100 *cc* beträgt, Klären der Alkoholätherabscheidung in verschliessbaren Cylindern, Eindunsten der alkohol-ätherischen Lösung in Glasgefässen mit verticalen Wänden von mindestens 40 *mm* Höhe, etwa halbstündiges Trocknen des Rückstandes im Extracttrockenkasten.

Im Anschluss hieran sehen wir uns veranlasst, auf eine Aeusserung R. Kayser's Erwiderung erfolgen zu lassen, welche derselbe kürzlich*) gethan hat und in welcher es u. a. heisst: »Durch Nichtberücksichtigung des Glycerinverlustes war man gezwungen, und ist J. Nessler ... noch heute gezwungen, das Vorhandensein grösserer Mengen von Körpern unbestimmter Natur, wie Proteïn- (soll wohl heissen Pectin-) stoffen u. dergl. anzunehmen, ... welche in Wirklichkeit im Wein kaum mehr als spurweise vorkommen.«

Nicht der Umstand, dass die Summe der bestimmten Einzelcomponenten des Extracts gewöhnlich geringer ausfällt, als der besonders bestimmte Gesammtextract, hat uns »gezwungen« Pectinkörper im Wein »anzunehmen«, sondern dieselben sind thatsächlich im Wein vorhanden und lassen sich zum Theil als diejenigen Körper in der Alkoholfällung darstellen, welche nicht krystallisiren, neutral reagiren und nicht, wie die gummiartigen Körper, durch Erhitzen mit schwacher Mineralsäure unter Druck in Zucker überführbar sind.

*) Repertorium der analyt. Chemie 4, 69.

In seiner erwähnten Abhandlung*) warnt Herr Kayser vor dem Beurtheilen von Weinen nach den sogenannten Grenzzahlen und glaubt, gleichsam aus seiner Initiative, das Ueberblicken der analytischen Daten in ihren Beziehungen zu einander empfehlen zu sollen. Wer unsere frühere Arbeit**) mit nur einiger Aufmerksamkeit liest, wird finden, dass wir grade dort zuerst an Stelle der absoluten Grenzzahlen Beziehungen zwischen den einzelnen Bestandtheilen unter einander hervorgehoben haben, wie zwischen Gesammtextract und Säure, Glycerin und Weingeist u. s. w. und dass wir demnach geringe Weine nach anderen Gesichtspunkten beurtheilt wissen wollen, als feine Weine. Allein man soll nur in so weit Beziehungen aufstellen wollen, als man sie experimentell beweisen kann, und wo diese Beziehungen sich nicht durch ein ganz präcises Zahlenverhältniss ausdrücken lassen, sondern wechselnde Werthe hierfür gefunden worden sind, da muss man für diese Schwankungen wenigstens gewisse möglichst enge Grenzen zu erkennen suchen, diese relativen Grenzen aber ist man zu respectiren gezwungen. Wohl muss das, was wir bezüglich der Vollkommenheit der Weinanalyse erstreben wollen, mehr sein, als wir bis jetzt leisten können, unser Urtheil über einen Wein darf sich aber doch nicht nach dem Wollen, sondern muss sich nach dem Können richten. Von diesem Gesichtspunkt aus werden auch die Fachgenossen den Werth der relativen Grenzzahlen einstweilen noch anerkennen müssen.

Uns aus den Einzelcomponenten den Gesammtextract construiren, und verlangen, dass die Summen von jenen gleich dem gefundenen Gesammtextractwerth***) sei, das können wir erst, wenn wir für jeden Extractbestandtheil (besonders auch Aepfelsäure, Bernsteinsäure, die Salze mit organischen Säuren, welche neben dem Weinstein vorhanden sein können u. s. w.) genügend genaue Bestimmungsmethoden besitzen werden; das »Indicirt-Erachten« Kayser's†) kann hierfür als genügend genau nicht anerkannt werden.

Karlsruhe, im Mai 1883.

---

*) A. a. O.

**) Diese Zeitschrift 21, 51 ff.

***) Vergl. R. Kayser, Repertorium der analyt. Chemie 4, 57. 69.

†) Ibid.

Ueber ein einfaches Verfahren zur annähernden Bestimmung der Kohlensäure in der Luft bewohnter Räume und in anderen Gasgemischen.

Von

R. Blochmann.

Der Kohlensäuregehalt dient uns zur Zeit als alleiniger experimenteller Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Güte der Luft bewohnter Räume. Vom hygienischen Standpunkt aus ist daher eine Methode, die Kohlensäure in der Luft leicht und schnell zu bestimmen, von Wichtigkeit. Dies streben Boswell Reid's Carbonometer *), die minimetrische Methode von Angus Smith **), der Lunge'sche Apparat ***) und der Luftprüfer von Wolpert †) an.

Es ist ein und dasselbe Princip, auf welchem die genannten Mittel zur Kohlensäurebestimmung beruhen. Die zu untersuchende Luft wird mit Kalk- oder Barytwasser geschüttelt und die hierbei entstehende Trübung dient als Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Gehaltes an Kohlensäure. Reid glaubte aus der geringeren oder stärkeren Trübung, welche beim Schütteln der Luft mit Kalkwasser unter gleichen Umständen entsteht, die Menge der Kohlensäure folgern zu können, Smith hat aber gezeigt, dass der Kohlensäuregehalt der Trübung nicht direct proportional ist. Die übrigen Vorschläge laufen darauf hinaus, mit der zu untersuchenden Luft in einer abgemessenen Menge Kalk- oder Barytwasser immer eine Trübung von ganz bestimmter Stärke zu erzeugen und ziehen das hierzu erforderliche Quantum Luft zur Berechnung der Kohlensäure in Betracht; sie unterscheiden sich in der Ausführung und durch die hierzu erforderlichen Apparate.

Alle diese Methoden beruhen auf einer qualitativen Erscheinung (Trübung des Kalkwassers), deren Zusammenhang mit der Menge des zu bestimmenden Körpers empirisch festgestellt werden musste; das zu beschreibende Verfahren gründet sich auf die stöchiometrischen Beziehungen der in Wechselwirkung tretenden Körper (CaO und CO_2).

---

*) „Air and Rain", by Angus Smith, London 1872, pag. 193.

**) Ibid. pag. 193 ff.

***) „Zur Frage der Ventilation", Vortrag von G. Lunge, Zürich 1879, 2. Aufl., pag. 32.

†) Centralblatt für allgemeine Gesundheitspflege, 2. Jahrgang (1882).

Eine bestimmte Menge Kalkwasser von bekanntem Gehalt wird mit so viel der zu untersuchenden Luft zusammengebracht, dass die vorhandene Kohlensäure gerade ausreicht dasselbe zu sättigen. Um diesen Sättigungspunkt zu erkennen, werden dem Kalkwasser einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Phenolphtaleïn zugefügt, bis dasselbe deutlich roth gefärbt erscheint. Diese Färbung bleibt so lange die Flüssigkeit alkalisch reagirt bestehen, sobald aber die Umwandlung des Aetzkalkes in kohlensauren Kalk vollendet ist, genügt ein sehr kleiner Ueberschuss von Kohlensäure, um eine völlige Entfärbung herbeizuführen.

Diese Entfärbung findet auch dann noch statt, wenn die Kohlensäure in grösserer Verdünnung vorhanden ist, als sie die freie atmosphärische Luft bietet. Man kann sich hiervon leicht mit Hülfe einer Flasche von etwa einem halben Liter Inhalt überzeugen. In einer Platinschale kocht man etwas destillirtes Wasser aus, fügt 3 Tropfen der Phenolphtaleïnlösung und tropfenweise so lange Kalkwasser hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich gefärbt erscheint. Wenn man diese schwach alkalische Lösung in die mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche giesst, dieselbe mit einem Korkstopfen verschliesst und kräftig umschüttelt, so wird die Färbung der Flüssigkeit bald verschwinden, wenn man nicht mehr Kalkwasser, als der in 500 *cc* Luft enthaltenen Kohlensäure entspricht (0,25 *cc*), zugesetzt hatte. War mehr Kalkwasser angewendet, dann verschwindet die Färbung nicht, es ist dann die Flasche von neuem mit Luft zu füllen, die man am einfachsten mit Hülfe eines Glasrohrs in dieselbe hineinsaugt. Aus meinen Versuchen schätze ich, dass nach dem Neutralwerden ein Ueberschuss von 3 bis 4 Hunderttausendstel in der Luft zur vollständigen Entfärbung ausreicht. Dass die Entfärbung nicht etwa infolge der Zerstörung des Farbstoffes durch einen Bestandtheil der atmosphärischen Luft stattfindet, geht daraus hervor, dass es nur eines weiteren Kalkwasserzusatzes bedarf, um die Färbung von neuem hervor zu bringen. Wenn wir dem Phenolphtaleïn die Phtaleïnsäure zu Grunde legen, so lehrt uns diese Entfärbung, dass die Kohlensäure eine stärkere Säure ist, als die Phtaleïnsäure und sie aus ihrer Kalkverbindung zu verdrängen vermag.

Da dieser Indicator den Sättigungspunkt des Kalkwassers durch Kohlensäure mit grosser Schärfe zu bestimmen gestattet, bleibt nichts weiter übrig, als das Volum der zu untersuchenden Luft zu messen, dessen Kohlensäuregehalt eine bestimmte Menge Kalkwasser von bekanntem Gehalt sättigt. Dies lässt sich auf verschiedene Weise aus-

führen. Um es für den vorliegenden Zweck mit den einfachsten Mitteln zu erreichen, schlug ich folgenden Weg ein.

Eine Flasche von 505 *cc* Inhalt *) wird zunächst, indem man durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr saugt, dessen einer Schenkel fast bis auf den Boden der Flasche reicht **), mit der zu untersuchenden Luft gefüllt. Nun gibt man 5 *cc* gesättigtes Kalkwasser und 3 Tropfen einer Lösung von reinem Phenolphtaleïn ***) in 60 procentigem Alkohol (1 : 1000) in die Flasche, verschliesst dieselbe mit einem Korkstopfen und schüttelt zwei bis drei Minuten kräftig um. Hierauf öffnet man die Flasche, füllt sie durch Saugen am Saugrohr mittelst eines tiefen Athemzuges von neuem mit Luft, schüttelt wiederum zwei bis drei Minuten und fährt in gleicher Weise so lange fort, bis die Flüssigkeit in der Flasche farblos geworden ist.

Auf diese Weise findet man das Luftvolum, dessen Kohlensäuremenge 5 *cc* gesättigten Kalkwassers zu neutralisiren vermögen, allerdings nicht genau, sondern innerhalb zweier Grenzwerthe, die sich um das Volum der Flasche von einander unterscheiden; aber es handelt sich hier auch nicht um eine exacte Methode, sondern darum, Annäherungswerthe mit Sicherheit zu erhalten. Den Grad der Genauigkeit hat man bei diesem Verfahren übrigens ganz in der Hand. Will man z. B. die Kohlensäure bis auf 10 % der vorhandenen Menge genau ermitteln, so hat man es nur so einzurichten, dass mindestens 10 Luftfüllungen erforderlich sind, um das Kalkwasser zu entfärben. Ist in der zu untersuchenden Luft

---

*) Sehr geeignet sind hierzu die hohen 500 *g*-Medicinflaschen der Apotheker. Dieselben tragen am Boden die Zahl 500, fassen aber, bis zum Rande des Halses gefüllt, etwas mehr. Sucht man unter ihnen eine von 506 bis 507 *cc* aus, so hat man, da beim Eindrücken des Korkstopfens 1—2 *cc* abgehen, eine Flasche von dem gewünschten Inhalt.

**) An denjenigen Schenkel des Glasrohrs, welcher durch den Hals der Flasche gesteckt wird, bringt man zweckmässig in der Nähe der Biegungsstelle eine kugelförmige Erweiterung, grösser als die Oeffnung der Flasche an, wodurch das Aufstossen des Rohrendes auf den Boden der Flasche und somit ein Aufsaugen des Kalkwassers bei dem wiederholten Füllen mit Luft unmöglich wird.

***) Dieses war genau nach Baeyer's Vorschrift (Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin, **9**, 1230. 1876) erhalten, welche lautet: „Zur Darstellung des Phenolphtaleïns erhitzt man 10 Th. Phenol, 5 Th. Phtalsäureanhydrid und 4 Th. concentrirte Schwefelsäure 10 Stunden auf 120°, kocht die erhaltene Schmelze mit Wasser aus und löst den Rückstand in verdünnter Natronlauge. Aus dem Filtrat wird das Phtaleïn durch Essigsäure und etwas Salzsäure gefällt und durch Lösen in Alkohol und Kochen mit Thierkohle gereinigt.

mehr Kohlensäure enthalten, so dass die Entfärbung früher eintritt, dann braucht man nur von vornherein zweimal, dreimal u. s. w. 5 *cc* des Kalkwassers in die Flasche zu geben. Dieser Grad der Genauigkeit wird aber für die Frage, um die es sich handelt, in den meisten Fällen mehr als genügen; es wird zur Beurtheilung der Güte der Luft eines bewohnten Raumes ausreichen, wenn wir durch die Prüfung erfahren, dass 9 — 10, 18 — 20, 36 — 40 etc. Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. der untersuchten Luft vorhanden sind.

Zur Berechnung der Kohlensäure aus dem Ergebniss des Versuchs ist es zunächst erforderlich, diejenige Menge, welche das angewandte Kalkwasser zu binden vermag, oder, da wir die Benutzung gesättigten Kalkwassers voraussetzen, die Löslichkeit des Kalkes in Wasser zu kennen. Diese ist abhängig von der Herkunft des Aetzkalkes und von der Temperatur des Wassers. Nach Lamy *) enthält 1 *cc* Kalkwasser

	Milligramm Kalk (CaO) aus		
	Nitrat	Marmor	Hydrat
bei 0° C.	1,362	1,381	1,430
10 «	1,311	1,342	1,384
15 «	1,277	1,299	1,344
30 «	1,142	1,162	1,195

hiernach würde bei der üblichen Durchschnittstemperatur von 14° R.	*mg*	*mg*	*mg*
= 17,5° C.	1,255	1,276	1,319 CaO
	mg	*mg*	*mg*
in 1 *cc* Kalkwasser gelöst sein, und:	0,986	1,002	1,036 CO_2
	cc	*cc*	*cc*
=	0,533	0,542	0,561 CO_2

von 17,5° und 760 *mm* einem Cubikcentimeter Kalkwasser von gleicher Temperatur entsprechen. **)

Stellen wir uns also das Kalkwasser aus gebranntem Marmor oder Hydrat dar, dann würde 1 *cc* desselben 1,0 *mg* oder etwa 0,55 *cc* Kohlensäure von 17,5° C. und 760 *mm* zu absorbiren vermögen und, sofern durch denselben die in 100 *cc* Luft vorhandene Kohlensäure gerade gebunden wird, 0,55 Volumprocent CO_2 anzeigen. Würden 2 × 100 *cc*

*) Ann. Chim. phys. [5], **14**, 145.

**) Hierbei ist 1,848 *mg* als das Gewicht von 1 *cc* trockener CO_2 von 17,5° und 760 *mm* zu Grunde gelegt.

Luft erforderlich sein, um dieselbe Kalkwassermenge zu sättigen, dann ist halb so viel Kohlensäure vorhanden u. s. w. Auf diese Weise lässt sich leicht eine Tabelle zusammenstellen, welche für die Anzahl der Luftfüllungen, die zur Neutralisation des Kalkwassers erforderlich sind, den Kohlensäuregehalt angibt und für alle Fälle Gültigkeit hat, in denen sich die Menge des verwendeten Kalkwassers zu dem Luftvolum wie 1 : 100 verhält. Zu meinen Versuchen habe ich stets 5 *cc* Kalkwasser und eine Flasche, deren Inhalt nach dem Zustöpseln 505 *cc* betrug, angewendet und diese Grösse für praktisch befunden. Sollte eine solche Flasche nicht zur Hand sein, dann kann man für eine ähnliche die entsprechende Kalkwassermenge berechnen und in einem Gläschen abmessen, welches man ein für alle mal mit einer Marke versieht.

Ist V der Inhalt der Flasche bis zum Rande des Halses, v das Volum, welches beim Zustöpseln durch den Kork verdrängt wird und x die gesuchte Kalkwassermenge, dann ist

$$x : [V - (x + v)] = 1 : 100$$

$$\text{also} \quad x = \frac{V - v}{101}.$$

Die folgende Tabelle I A gibt bis zu 20 Luftfüllungen die unter den erwähnten Verhältnissen in 10000 Vol. Luft von 17,5° und 760 *mm* sich ergebenden Volumina Kohlensäure an.

Tabelle IA.

Anzahl der Luft-füllungen.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2	Anzahl der Luft-füllungen.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2	Anzahl der Luft-füllungen.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2	Anzahl der Luft-füllungen.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2
1	55,0	6	9,2	11	5,0	16	3,4
2	27,5	7	7,9	12	4,6	17	3,2
3	18,3	8	6,9	13	4,2	18	3,0
4	13,7	9	6,1	14	3,9	19	2,9
5	11,0	10	5,5	15	3,7	20	2,8

Parallelversuche, welche in der beschriebenen Weise und nach der Pettenkofer'schen Methode ausgeführt wurden, zeigten jedoch nicht die erwartete Uebereinstimmung; die aus der Tabelle I A entnommenen Werthe erwiesen sich durchgängig als etwas zu niedrig.

Dies erklärt sich auf einfache Weise dadurch, dass das Kalkwasser während des zwei bis drei Minuten langen Schüttelns der Luft die Kohlensäure nicht völlig zu entziehen vermag; es bleibt ein geringer Bruchtheil derselben unabsorbirt, welcher bei der nächstfolgenden Luftfüllung aus der Flasche herausgesaugt wird. Diese Menge Kohlensäure, welche sich der Bestimmung entzieht, wechselt mit dem Gehalte der zu untersuchenden Luft an diesem Gase. Enthält die Luft weniger als 0,2 Volum-Procent Kohlensäure, dann bleiben unter den angegebenen Verhältnissen im Durchschnitt etwa 10 % der vorhandenen Kohlensäure unabsorbirt. *) Erhöht man daher die nach der Theorie berechneten Werthe um diesen Betrag, so erhält man die gesuchten Zahlen.

Dieselben sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

(500 cc Luft — 5 cc Kalkwasser.)

Anzahl der Luftfüllungen.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2	Anzahl der Luftfüllungen.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2	Anzahl der Luftfüllungen.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2	Anzahl der Luftfüllungen.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2
1	60	6	10	11	5,5	16	3,8
2	30	7	8,6	12	5,0	17	3,6
3	20	8	7,5	13	4,6	18	3,4
4	15	9	6,7	14	4,3	19	3,2
5	12	10	6,0	15	4,0	20	3,0

Diese Tabelle wurde nun durch eine Reihe von Versuchen auf ihre Zuverlässigkeit geprüft.

Zunächst erschien es von Interesse auf diese Weise die atmosphärische Luft auf ihren Kohlensäuregehalt zu untersuchen. Ein solcher Versuch wurde am 16. März ausgeführt und ergab, dass nach 17maligem Füllen mit Luft aus dem Freien das Kalkwasser in der Flasche, welches jedesmal 2—3 Minuten lang tüchtig geschüttelt wurde, noch deutlich schwach rosa gefärbt erschien, während es nach der folgenden Luftfüllung beim weitern Schütteln bald erblasste und schliesslich ganz

*) Auch die Temperatur des Raumes, in welchem die Untersuchung vorgenommen wird, ist nicht ohne Einfluss auf die Schnelligkeit der Absorption; sie war bei den Versuchen nicht unter 12° und nicht über 20° C.

entfärbt wurde. Hiernach enthielt die Luft in 10000 Vol. 3,4 — 3,6 Vol. Kohlensäure. Diese Zahlen entsprechen dem durchschnittlichen Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft am Orte der Beobachtung. Ein zweiter Versuch, welcher am 30. März angestellt wurde, ergab genau dasselbe Resultat.

Es war nun weiter erforderlich diese Prüfung auf solche Verhältnisse auszudehnen, für die das Verfahren in erster Linie bestimmt ist, hiernach die Luft bewohnter Räume zu untersuchen und zugleich nach einer exacten Methode den Kohlensäuregehalt derselben zu bestimmen. Diese Controlbestimmungen wurden nach der Pettenkofer'schen Methode ausgeführt.

Die Resultate einiger solcher Parallelversuche sind in Tabelle A enthalten.

Tabelle A.

Luft bewohnter Räume.	Anzahl der Luft-füllungen.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2 nach Tabelle I.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2 nach der Pettenkofer'schen Methode.
Gelüftetes Schlafzimmer I	10—11	5,5—6,0	5,8
Wohnzimmer I	8—9	6,7—7,5	7,1
Geräumiges Schlafzimmer II (1 Bett), Morgens	7	ca. 8,6	8,8
Arbeitszimmer, Nachmittags	6—7	8,6—10,0	9,5
Bibliothekzimmer	6	ca. 10,0	9,7
Wohnzimmer II	5	ca. 12,0	11,5
Schlafzimmer I (4 Betten), Morgens	4	ca. 15,0	15,0
Auditorium nach dem Experimentiren mit flüssiger CO_2	3—4	15,0—20,0	17,0

Wie man aus dieser Zusammenstellung ersicht, stehen die Werthe, welche die einfache Art der Luftprüfung ergab, mit denen nach der genauen Methode bei sämmtlichen Versuchen in Einklang.

Tabelle I gibt nur bis zu einem Gehalt von 0,6 Volum-Procent Kohlensäure die nöthigen Anhaltspunkte und die Werthe für den Kohlensäuregehalt liegen naturgemäss um so weiter auseinander, je geringer die entsprechende Zahl für die Luftfüllungen ist. Durch Anwendung grösserer Quantitäten Kalkwasser lassen sich diese Grenzen enger ziehen und grössere Mengen Kohlensäure bestimmen.

In ähnlicher Weise wie Tabelle I, welche auf Anwendung von 5 *cc* Kalkwasser und 500 *cc* Luft basirt, wurden für 10, 15, 20 und 25 *cc*

die entsprechenden Werthe nach der Theorie mit 5, 3,3, 2,5 und 2 % Aufschlag berechnet. Sie sind in der folgenden Tabelle II aufgeführt, nachdem namentlich die höheren Zahlen abgerundet wurden.

Tabelle II.

Anzahl der Luftfüllungen.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2 bei Anwendung einer Kalkwassermenge von				Anzahl der Luftfüllungen.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2 bei Anwendung einer Kalkwassermenge von			
	10 *cc*	15 *cc*	20 *cc*	25 *cc*		10 *cc*	15 *cc*	20 *cc*	25 *cc*
1	120	175	230	290	7	17	25	33	42
2	60	90	115	145	8	14,5	22	29	37
3	40	60	80	100	9	13,0	19	26	33
4	30	45	60	75	10	11,5	17,5	23	29
5	24	35	45	60	11	10,5	16,0	21	26,5
6	20	30	40	50	12	9,5	14,5	19	24,5

Diese Tabelle wurde gleichfalls durch Parallelversuche nach der Pettenkofer'schen Methode geprüft. Es folgen die Ergebnisse in

Tabelle B.

Luft stark bewohnter Räume.	Menge des angewandten Kalkwassers.	Anzahl der Luftfüllungen.	In 10,000 Vol. Luft Vol. CO_2 nach Tabelle II.	nach der Pettenkofer'schen Methode.
Wohnzimmer I, Abends bei Beleuchtung	10 *cc*	4—5	24—30	26,8
Bibliothekzimmer, Abends b. Beleucht.	15 *cc*	5	ca. 35	34,2
Schulzimmer (Quinta)	15 *cc*	3—4	45—60	47,1
desgl. (Secunda)	15 *cc*	3—4	45—60	50,1
desgl. (Quarta)	15 *cc*	3—4	45—60	55,9
desgl. (Sexta)	20 *cc*	4	ca. 60	58,1
desgl. (Septima)	25 *cc*	4—5	60—75	62,0
desgl. (Prima)*)	20 *cc*	3—4	60—80	64,0

Auch bei diesen Versuchen liegen die nach der exacten Methode gefundenen Zahlen zwischen den Grenzwerthen, welche die Tabelle II ergab.

*) Diese Schulräume der Steindammer Mittelschule zu Königsberg i. Pr. hatten keine Ventilationsvorrichtungen.

Die rothe Färbung, welche das Phenolphtaleïn dem Kalkwasser ertheilt, verschwindet beim Schütteln mit kohlensäurehaltiger Luft nicht plötzlich, sondern geht, sobald sich der Neutralitätspunkt nähert, in hellrosa über, worauf dann beim weitern Schütteln die Flüssigkeit bald ganz farblos wird. Enthält die Luft nur wenig Kohlensäure, dann kann man in Folge dieses allmählichen Farbenüberganges das Ende des Versuchs mit ziemlicher Sicherheit voraussehen. Ist die theilweise Entfärbung eingetreten, dann genügen in der Regel eine bis höchstens zwei Luftfüllungen zum Farbloswerden. Bisweilen ereignet es sich, dass nach dem Schütteln von 2—3 Minuten der Inhalt der Flasche nur noch ganz schwach gefärbt erscheint. In solchen Fällen habe ich das Schütteln noch einige Minuten fortgesetzt, wobei meistens die völlige Entfärbung eintrat; dann und selbst in den wenigen Fällen, in denen noch spurweise Färbung bestehen blieb, wurde nur eine Zahl in Tabelle A und B eingestellt. Aber auch wenn der Kohlensäuregehalt ein grösserer ist, wo sich dann oft der Uebergang von Roth zu Rosa und die vollständige Entfärbung während einer Schüttelung vollzieht, kann man sich, je nachdem dieses während der ersten Minuten oder erst gegen Ende der dritten eintritt, ein Urtheil darüber bilden, welchem Grenzwerth der gesuchte Kohlensäuregehalt näher liegt. So liess es z. B. bei den in Tabelle B aufgeführten Prüfungen der Versuch nicht zweifelhaft, dass die fettgedruckten Zahlen bessere Annäherungswerthe ausdrückten. —

Das beschriebene Verfahren gestattet aber nicht nur den Kohlensäuregehalt der Luft bewohnter Räume schnell und sicher annäherungsweise zu bestimmen, sondern ermöglicht ebenso in Gasgemischen, welche mehrere Procente Kohlensäure enthalten, eine ungefähre Bestimmung derselben, wenn keine anderen Säuren vorhanden sind, wie z. B. in der ausgeathmeten Luft.

Hier genügt eine einmalige Füllung der Flasche mit Luft, während das Kalkwasser portionsweise so lange zuzusetzen ist, bis die rothe Färbung nach längerem Schütteln nicht mehr verschwindet. Auch für diese Versuche reicht die ·505 *cc*-Flasche und das 5 *cc*-Gläschen aus.

Bei der Berechnung der hier zu benutzenden Tabelle III war zu berücksichtigen, dass durch den fortgesetzten Kalkwasserzusatz sich das Luftvolum in der Flasche ändert.

Tabelle III.

Angewandtes Kalkwasser.	Vol. Proc. CO_2.	Angewandtes Kalkwasser.	Vol. Proc. CO_2.
5 *cc*	0,6	35 *cc*	4,1
10 *cc*	1,1	40 *cc*	4,7
15 *cc*	1,7	45 *cc*	5,4
20 *cc*	2,3	50 *cc*	6,0
25 *cc*	2,9	55 *cc*	6,7
30 *cc*	3,5	60 *cc*	7,4

Es wurde nun die Kohlensäure in der ausgeathmeten Luft in folgender Weise bestimmt.

Die ausgeathmete Luft wurde zunächst in einem Glasgasometer über destillirtem Wasser aufgefangen und alsbald durch eine Flasche von der angegebenen Grösse, dann durch eine ähnliche, welche zur Bestimmung der Kohlensäure nach der Pettenkofer'schen Methode vorbereitet war, und drittens durch eine der ersten gleiche Flasche gedrückt; sämmtliche Flaschen waren mit dem Gasometer und unter sich luftdicht verbunden. Nachdem die Flaschen mit der Luft aus dem Gasometer gefüllt waren, wurden sie verschlossen und zunächst eine der beiden 505 *cc*-Flaschen mit einigen Tropfen der Phenolphtaleïnlösung und so oft mit je 5 *cc* gesättigten Kalkwassers beschickt, bis dasselbe nach fünf Minuten langem Schütteln deutlich roth gefärbt blieb. Die gleiche Menge Kalkwasser wurde nun mit einem mal in die zweite Flasche gegeben und wenn Entfärbung eintrat noch weitere 5 *cc* Kalkwasser zugesetzt. Ein doppelter Versuch ist hier nöthig, weil durch das öftere Oeffnen der Flasche etwas der kohlensäurereichen Luft entweicht. In der That gab der Orientirungsversuch bisweilen 5 *cc* Kalkwasser weniger an, als der zweite maassgebende. Es wurden so erhalten:

Tabelle C.

No. des Versuchs.	Ausgeathmete Luft eines männlichen Individuums im Alter von	Anzahl der Cubikcentimeter Kalkwasser.	CO_2 in Vol.-Proc. nach Tabelle III.	CO_2 in Vol.-Proc. nach der Pettenkofer'schen Methode.
1	56 Jahren	35—40	4,0—4,7	4,5
2	36 „	40—45	4,7—5,4	5,3
3	28 „	45—50	5,4—6,0	5,9
4	27 „	50—55	6,0 —6,7	6,5
5	21 „	45—50	5,4—6,0	5,6

Man sieht, dass auch die Grenzwerthe dieser Tabelle mit den genauen Zahlen in Einklang stehen.

Das Verfahren ist also ebenso allgemein anwendbar, als einfach und leicht ausführbar, es lässt sich nicht allein der Hygiene nutzbar machen, sondern kann ebenso mannigfachen technischen Zwecken, zur Kohlensäurebestimmung in Leucht-, Heiz-, Saturationsgasen u. s. w. dienen. Die einzigen Erfordernisse sind: gesättigtes Kalkwasser, eine Lösung von Phenolphtaleïn, eine Halbliter-Flasche und ein Gläschen zum Abmessen des Kalkwassers.

In besonderen Fällen kann sich die Sache noch einfacher gestalten, wenn es nämlich nur darauf ankommt, sich davon zu überzeugen, ob das zu untersuchende Gasgemisch mehr oder weniger als einen bestimmten Procentsatz Kohlensäure enthält. Ein solcher Fall, welcher ein allgemeineres Interesse für sich in Anspruch nimmt, ist z. B. folgender.

Jedes Leuchtgas enthält Kohlensäure und Stickstoff, für den Verbrennungsprocess indifferente Gase, welche infolge ihrer verdünnenden Wirkung u. s. w. indirect von Einfluss auf die Leuchtkraft der Gasflamme sind. Wenn nun auch die Gesammtmenge derselben im gereinigten Leuchtgase in der Regel (2 bis 3 %) so gering ist, dass die hierdurch verursachte Herabminderung der Leuchtkraft mit den üblichen photometrischen Apparaten mit Sicherheit nicht bestimmt werden kann, so erfährt dennoch der Gasconsument, sobald die Menge dieser indifferenten Gase z. B. von 2 auf 3 % steigt, einen leicht berechenbaren Nachtheil. Das Gas wird ihm zugemessen. Erhält er nun zu irgend einer Zeit in 1000 *l* Leuchtgas 10 *l* von jenen nicht brennbaren Gasen mehr, so bezahlt er dann 1 Pfennig pro Mark für etwas, was für ihn völlig werthlos ist; es ist dann für ihn das Gas um 1 % theurer geworden.

Das Rohgas enthält etwa 4 % Kohlensäure, welche durch geeignete Reinigungsapparate zum grössten Theil leicht entfernt werden können. Man kann daher einen bestimmten Maximalgehalt des gereinigten Leuchtgases an Kohlensäure z. B. 1 % festsetzen, was bei der Fixirung des Gaspreises in Rechnung zu ziehen und dann von Seiten der Gasanstalten einzuhalten ist.

Will man prüfen, ob das Leuchtgas unter oder über 1 % CO_2 enthält, so hat man, da 10 *cc* Kalkwasser 5,5 *cc* Kohlensäure sättigen, nur eine Flasche von 550 *cc* mit Leuchtgas zu füllen, 10 *cc* (oder ganz allgemein $^1/_{55}$) Kalkwasser, 3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung zuzugeben und einige Minuten zu schütteln. Bleibt die Flüssigkeit roth, dann ist

weniger, wird sie entfärbt, dann ist mehr als 1 % CO_2 vorhanden. Versieht man das Gläschen, welches zum Abmessen des Kalkwassers dient, noch mit einigen Unterabtheilungen, bei denen man sogleich den correspondirenden Kohlensäuregehalt vermerkt, dann lässt sich durch Wiederholung des Versuchs mit mehr oder weniger Kalkwasser der Gehalt innerhalb beliebiger Grenzen bestimmen, und die Tabellen werden entbehrlich.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren kann keinen Anspruch auf Exactheit machen, da die Absorption keine ganz vollständige ist, da der Gehalt des gesättigten Kalkwassers an CaO von der Temperatur abhängig ist und weil es ebensowenig die jedesmalige Temperatur und Spannung der Luft bei den einzelnen Versuchen berücksichtigt; aber da, wo es sich nur um die Erlangung von Annäherungswerthen handelt, dürfte es sich vielleicht als brauchbar erweisen.

Königsberg i. Pr., 1. April 1884.

Im VII. Heft der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, welches am 12. Mai ausgegeben wurde, veröffentlichte M. Ballo einiges über denselben Gegenstand, indem er in gleicher Weise Phenolphtaleïn als Indicator zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft empfiehlt. Ballo benutzt anstatt Kalkwasser ein energischer absorbirendes Gemisch von Kali- oder Natronlauge mit Chlorbaryum, dessen Wirkungswerth mit Hülfe einer $^1/_{10}$ Normaloxalsäure festgestellt wird. Die Luft wird in einer flachen Feldflasche von über $^1/_2$ *l* Inhalt aufgesammelt und durch portionsweisen Zusatz der rothgefärbten Absorptionsflüssigkeit und wiederholtes Schütteln, bis keine Entfärbung mehr eintritt, titrirt.

Völlig unabhängig von einander haben wir die Aufmerksamkeit unserer Fachgenossen auf das Phenolphtaleïn als Indicator zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft, namentlich bewohnter Räume, lenken wollen und jeder derselben wird unsere Angaben prüfen und, sobald er in die Lage kommt diesen vorzüglichen Indicator zu den in Frage stehenden Bestimmungen zu verwenden, den für seine Zwecke geeignetsten Weg leicht einschlagen können.

Man wird jedoch bemerkt haben, dass bei dem im Vorstehenden beschriebenen Verfahren ich bemüht war ebensowohl titrirte Flüssigkeiten wie complicirtere Messgefässe zu vermeiden. Es kam mir in der That hauptsächlich darauf an, den Nachweis zu liefern, dass in der

angegebenen Weise die Bestimmung der Kohlensäure in der Luft u. s. w. mit den einfachsten Mitteln möglich und ohne specielle chemische Kenntnisse auch für den Laien leicht und sicher ausführbar ist.*)

Königsberg i. Pr., 6. Juni 1884.

Bemerkungen zu einer Mittheilung des Herrn Prof. Clemens Winkler in Freiberg über einen Absorptionsapparat für die Elementaranalyse.

Von

W. Mathesius,

Chemiker des Hörder Bergwerks- und Hüttenvereins.

Herr Prof. Winkler empfiehlt in dieser Zeitschrift **21,** 545 die Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als Trockenmittel bei Elementaranalysen an Stelle von Chlorcalcium. Im hiesigen Laboratorium werden sehr häufig Kohlenstoffbestimmungen in Stahl und Eisen ausgeführt und wurden sofort nach Erscheinen obiger Mittheilung Versuche über die Anwendbarkeit der Schwefelsäure gemacht. Hierbei zeigte sich nun der auffallende Umstand, dass, trotz ungewöhnlich langer Ausdehnung der Versuchszeit, die Kohlensäureabsorptionsapparate fortwährend an Gewicht zunahmen.

Nachstehend einige Beispiele hierüber. Durch die Apparate ist, in derselben Zusammenstellung, wie sie bei der Verbrennung benutzt wurden, Luft geleitet worden.

Versuchsdauer in Stunden	Gewichtszunahme des Kohlensäureabsorptionsapparates in Grammen	in Milligrammen pro Stunde
$2^1/_2$	0,0017	0,68
3	0,0016	0,53
$2^1/_2$	0,0016	0,64
4	0,0024	0,60
2	0,0012	0,60
4	0,0028	0,70
2	0,0010	0,50
$1^1/_2$	0,0009	0,60

*) Es sei mir gestattet darauf hinzuweisen, dass Mechanikus und Optikus J. C. Schlösser in Königsberg i. Pr. den completen Apparat: Versuchsflasche, Messgläschen, Tropfenzähler für die Phenolphtaleïnlösung, Vorrathsflasche für das gesättigte Kalkwasser u. s. w. nebst den für einige hundert Analysen ausreichenden Reagentien und specielle Gebrauchsanweisung in solidem, polirtem Holzkasten für 10 Mark liefert. Bl.

Diese Gewichtszunahmen waren zweifellos zu gross, um bei einer sorgfältigen Kohlenstoffbestimmung vernachlässigt werden zu können. Die Resultate sind theils unter Anwendung Winkler'scher Schlangenapparate, theils unter Anwendung von Geissler'schen Kaliapparaten erhalten worden. Beide Apparate zeigen indessen den Nachtheil, im Verhältniss zu ihrem Gewicht sehr grosse, nur schwierig zu reinigende Oberflächen zu besitzen, welche dadurch, sowie durch die mit dem Feuchtigkeitsgehalte stark variirende Oberflächencondensation zu grossen Wägefehlern Veranlassung geben. Es wurden deshalb später U-Röhren angewendet. Dieselben sind mit seitlichen Schenkeln versehen (‾U‾), die beliebig durch Glashähne, welche gleichzeitig die oberen Füllöffnungen verschliessen, geöffnet oder geschlossen werden können. Diese Einrichtung ermöglicht es die Absorptionsröhren beliebig lange ohne weiteren Verschluss an der Luft liegen zu lassen, ohne die geringste Gewichtsänderung befürchten zu müssen.

Bei den ferneren Versuchen wurde durch Schwefelsäure und Natronkalk von Wasser und Kohlensäure befreite Luft, durch 2 U-Röhren mit Bimsstein-Schwefelsäure geleitet und passirte dann zwei Natronkalkröhren und ein Bimsstein-Schwefelsäurerohr. Es ergaben sich folgende Resultate:

I. Bei Anwendung von Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,84.

Versuchsdauer	I. Natronkalkrohr	II. Natronkalkrohr	III. Schwefelsäurerohr	Summa. Gewichtsänderung.
3,5 Stunden	+ 0,0049 *g*	+ 0,0015 *g*	+ 0,0019 *g*	+ 0,0083 *g*
16 «	+ 0,0040 «	+ 0,0011 «	+ 0,0084 «	+ 0.0135 «
10 «	+ 0,0014 «	0,0000 «	+ 0,0036 «	+ 0,0050 «
11,5 «	+ 0,0015 «	+ 0,0004 «	+ 0,0028 «	+ 0.0047 «

II. Bei Anwendung von Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,71.

14 Stunden	+ 0,0010 *g*	— 0,0003 *g*	+ 0,0036 *g*	+ 0,0043 *g*
10 «	+ 0,0004 «	+ 0,0006 «	+ 0,0021 «	+ 0,0031 «
4 «	— 0,0003 «	+ 0,0006 «	+ 0,0010 «	+ 0,0013 «

Bei den 3 letzten Versuchen beträgt die gesammte Gewichtszunahme pro Stunde regelmässig 0,0003 *g*. Die ersten Versuche lassen wohl fast zweifellos erkennen, dass Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,84 erheblich in's Gewicht fallende Substanzmengen an Luft abgibt. Es

wurde deshalb bei der zweiten Versuchsreihe eine verdünntere Schwefelsäure angewendet und zwar wurde eine solche vom specifischen Gewicht 1,71 gewählt, weil dieselbe noch etwas mehr Wasser enthält als das Bihydrat (specifisches Gewicht 1,783). Trotzdem ergab sich die oben angegebene Gewichtszunahme, welche, wenn auch gering, doch einen Fehler bedingt.

Die Anwendung von Schwefelsäure hat neben dieser eben erwähnten Ungenauigkeit den Nachtheil, dass nothwendig Natronkalk und Schwefelsäure in 2 getrennten Röhren gewogen werden müssen, also hierbei doppelte Wägefehler veranlasst werden, während bei Anwendung von Chlorcalcium dieses mit Natronkalk in einem Rohre vereinigt werden kann.

Herr Prof. Winkler gibt a. a. O. nur an, dass das Chlorcalcium erhebliche Mengen Kohlensäure absorbire, es fehlt aber in dieser Beziehung eine quantitative Angabe. Da nun die Anwendung von Chlorcalcium die eben geschilderten grossen Vorzüge bietet, versuchte ich die Kohlensäureabsorption desselben zu bestimmen, in der Hoffnung, dass sie vielleicht nicht grössere Fehler bedingen möchte, als sich bei Anwendung von Schwefelsäure ergeben hatten.

Zu dem Behufe wurden in ein und demselben Stahl Kohlenstoffbestimmungen einmal unter Anwendung von Chlorcalcium, ein andermal unter der von Phosphorsäureanhydrid als Trockenmittel gemacht. Das Chlorcalcium war durch einen während 20 Stunden über dasselbe geleiteten Strom von trockener Kohlensäure möglichst mit derselben gesättigt worden.

Es wurden erhalten:

bei Anwendung von Chlorcalcium 0,171 und 0,173 % C

« « « Phosphorsäure-Anhydrid 0,189 und 0,192 % C.

Es ist vielleicht anzunehmen, dass der hierdurch constatirte Fehler annähernd proportional mit der übergeleiteten Menge Kohlensäure sich ändern wird, da im Allgemeinen die vom Chlorcalcium zu absorbirende Menge Wasserdampf derselben proportional sein wird.

Im hiesigen Laboratorium werden Verbrennungen zur Zeit in der Weise ausgeführt, dass der Sauerstoff zunächst einen Wasserverschluss passirt, welcher gestattet, den Gang des Apparates zu beobachten, und sodann, durch Chlorcalcium und Natronkalk von Wasser und Kohlensäure befreit, in das Verbrennungsrohr eintritt. Nach dem Verlassen desselben werden die Gase durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet und betreten dann das Natronkalkrohr, welches im oberen Theile des zweiten

Schenkels an Stelle des bisher verwendeten Chlorcalciums Phosphorsäureanhydrid zwischen Wattepfropfen enthält. Zum Schutz und zur Controle des Ganges ist hinter diesem Rohr ein Schwefelsäureverschluss angebracht.

Bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid habe ich bei Leergang des Apparates keine Gewichtszunahme erhalten.

Soll ausser dem Kohlenstoff auch Wasserstoff bestimmt werden, so muss der Sauerstoff vor dem Eintritt in das Verbrennungsrohr natürlich ebenfalls mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet werden.

Die von Herrn Prof. Winkler a. a. O. empfohlenen Schlangenapparate grösserer Dimension haben sich im hiesigen Laboratorium, an Stelle Pettenkofer'scher Röhren, bei der Gasanalyse vorzüglich bewährt, haben aber ganz besonders gute und fortwährende Anwendung an Stelle der bisher üblichen mit Glasperlen gefüllten Bürette zur Aufnahme der bromirten Salzsäure bei der Bestimmung des Schwefels im Eisen nach der Fresenius'schen Methode gefunden.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf eine Notiz aufmerksam machen, welche ich bisher nur in Dammer's Handwörterbuch der Chemie unter »Bimsstein« gefunden habe, und welche besagt, dass mit Schwefelsäure befeuchteter Bimsstein häufig Chlorwasserstoff entwickelt. Ich habe dies durchaus bestätigt gefunden und durch Luft, welche erst über derartigen Bimsstein und sodann durch angesäuerte Silberlösung geleitet wurde, einen erheblichen Niederschlag von Chlorsilber erhalten. Bimsstein muss deshalb vor seiner Benutzung mit Schwefelsäure ausgeglüht werden.

Hörder Eisenwerke, im Februar 1884.

Analyse der Antimonlegirungen, z. B. des Letternmetalls, welches aus Blei, Antimon und Zinn besteht.

Von

Fr. Weil

in Paris.

1. Man behandelt in einer Kochflasche 2 oder 3 *g* der zerkleinerten Legirung mit Salpetersäure, verdampft fast alle Salpetersäure, fügt einen grossen Ueberschuss reiner Salzsäure zu und kocht bis die Dämpfe Jodkalium-Stärke-Papier nicht mehr oder nur noch schwach blau färben. Man setzt wiederum Salzsäure und ein wenig übermangansaures oder chlorsaures Kali hinzu, um sicher zu sein, dass alles An-

timon als Antimonsäure in Lösung kommt, und kocht bis die Dämpfe Jodkalium-Stärke-Papier gar nicht mehr blau färben, d. h. bis alles freie Chlor verjagt ist.

Die Lösung wird in einen engen, graduirten Messcylinder gebracht und darin bis zur Marke mit Salzsäure und viel Weinsäure enthaltendem Wasser auf 200 *cc* verdünnt und tüchtig umgeschüttelt.

In 10 *cc* dieser Lösung wird alsdann das Antimon nach der Weil'schen Antimonbestimmungsmethode (siehe Fresenius quantit. Analyse 6. Aufl. 2. Band 5. Lieferung S. 542) mit Zinnchlorür maassanalytisch bestimmt.

Wenn die Legirung sehr viel Blei enthält, so verfährt man besser folgendermaassen, um im Messcylinder eine klare, nicht von ausgeschiedenem Chlorblei getrübte Flüssigkeit zu erhalten.

Die Kochflasche, welche die in Salpetersäure suspendirten, unlöslichen Zinn- und Antimonsäuren enthält, wird mit heissem Wasser gefüllt, umgeschüttelt und ruhig stehen gelassen. Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, wird die klare salpetersaure Bleiflüssigkeit abpipettirt.

Man wäscht den Niederschlag nochmals auf diese Weise mit heissem Wasser aus, decantirt und kocht denselben in der Kochflasche mit viel Salzsäure und etwas übermangansaurem oder chlorsaurem Kali, bis alles freie Chlor verjagt ist.

Man giesst dann die Flüssigkeit mit wässeriger und salzsaurer Weinsäurelösung in den Messcylinder bis zur Marke von 200 *cc* und titrirt schliesslich 10 *cc* wie oben angegeben auf Antimon.

2. Man behandelt wiederum 2 oder 3 *g* der zerkleinerten Legirung mit concentrirter Salpetersäure und bestimmt nach allgemein bekannten Methoden das Blei in der filtrirten, mit Schwefelsäure versetzten Lösung als schwefelsaures Blei und im gut ausgewaschenen Rückstande, durch Glühen und Wägen die Summe des Antimons und des Zinns in Form von $SbO_4 + SnO_2$.

3. Das in 1. gefundene Antimon wird in SbO_4 umgerechnet und von der in 2. gefundenen Summe von $SbO_4 + SnO_2$ abgezogen. Man erfährt so die Quantität von SnO_2, respective die des in der Legirung enthaltenen Zinns und die des Antimons.

Diese Methode hat den grossen Vorzug die so zeitraubenden und schwierigen Trennungen des Antimons vom Zinn zu ersparen und liefert Resultate, die an Genauigkeit gar nichts zu wünschen übrig lassen.

Das schwefelsaure Paratoluidin als Reagens auf Salpetersäure.

Von

Antonio Longi.

Fügt man zu einer Lösung von Paratoluidin in Schwefelsäure Salpetersäure, so bildet sich zuerst eine blaue Färbung, welche dann in's Violette, Rothe und endlich in's Gelbbraune übergeht.

Rosenstiehl*) und Lauth**) wandten daher die Salpetersäure zur Entdeckung des Paratoluidins in einer Lösung der verschiedenen aromatischen Basen in concentrirter Schwefelsäure an. Ich habe diese Reaction im Hinblick auf die Nachweisung der Salpetersäure studirt und sehr gute Resultate erhalten.***)

Setzt man zu einer Nitrate enthaltenden Flüssigkeit einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Paratoluidin und fügt man ein gleiches Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure vorsichtig so zu, dass sich zwei Schichten bilden, so tritt an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten sofort eine rothe Färbung auf, welche erst nach längerer Zeit in Dunkelgelb übergeht. Wirkt das schwefelsaure Paratoluidin in gleicher Weise auf Chlorate, Bromate, Jodate, Chromate oder Permanganate ein, so erhält man statt der rothen eine intensiv blaue Färbung, welche so stark ist, dass die Reaction der Nitrate vollständig verdeckt wird, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit auch nur eine kleine Menge der genannten Salze enthält.

Die Lösung des schwefelsauren Anilins gibt, in gleicher Weise angewandt, keine Färbung; verwendet man aber ein Gemenge der Salze beider Basen, so beobachtet man, dass die Rothfärbung intensiver und empfindlicher ist. Man kann sich deshalb statt des reinen Paratoluidins mit Vortheil einer Lösung von Anilinöl in verdünnter Schwefelsäure als Reagens bedienen.

Um die Empfindlichkeitsgrenzen dieser Reaction festzustellen habe ich dieselbe auf Lösungen von verschiedenem Gehalt an salpetersaurem

*) Ann. de chim. et de phys. **25**, 233.

**) Wurtz, Dictionnaire de Chimie tome II p. 843.

***) Dass die Reaction sich zum Nachweis kleiner Mengen von salpetersauren Salzen in Gegenwart von Chlormetallen und Chlorsäuresalzen verwenden lasse, darauf hat übrigens Rosenstiehl schon aufmerksam gemacht. Vergl. diese Zeitschrift **8**, 79. D. Red.

Kali angewandt. Es gelang mir noch die Salpetersäure in einer Flüssigkeit nachzuweisen, welche kaum $^1/_{32000}$ enthielt.

Mittelst des von W. Hofmann*) vorgeschlagenen Chrysanilins lässt sich kaum noch $^1/_{1000}$ Salpetersäure entdecken. Das schwefelsaure Eisenoxydul zeigt eine verschiedene Empfindlichkeit je nach der Art seiner Anwendung. Giesst man eine concentrirte Lösung desselben auf eine erkaltete Mischung von 1 Volum der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit und 1 Volum concentrirter Schwefelsäure, so lässt sich noch $^1/_{2000}$ Salpetersäure nachweisen. Fügt man dagegen zu der salpetersäurehaltigen Lösung ein gleiches Volum concentrirter Schwefelsäure, so dass sich die beiden Flüssigkeiten nicht mischen und wirft dann einige Kryställchen von gutem schwefelsaurem Eisenoxydul hinein, so kann man noch $^1/_{8000}$ Salpetersäure erkennen.

Mittelst Indigo kann man bis zu $^1/_{64000}$ und durch die zuerst von P. Tassinari und P. Piazza**) vorgeschlagene Reaction mit Aetzkali und Zinkstaub noch $^1/_{160539}$ Salpetersäure nachweisen.

Das Brucin wurde bisher für das empfindlichste Reagens auf Salpetersäure gehalten. Kersting,***) welcher dasselbe in wässeriger Lösung (1 : 1000) anwandte, vermochte damit noch $^1/_{100000}$ Salpetersäure zu entdecken. Giesst man dagegen in eine Salpetersäure enthaltende Lösung Schwefelsäure, in welcher man eine kleine Quantität Brucin aufgelöst hat, so erhält man die bekannte rothe Färbung noch mit Flüssigkeiten, welche nur $^1/_{256000}$ Salpetersäure enthalten.

Die Empfindlichkeit des Brucins wird durch die des Diphenylamins noch bedeutend übertroffen. Dasselbe bildet mit in concentrirter Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure gelöster Salpetersäure oder salpetriger Säure ein so intensiv blau gefärbtes Oxydationsproduct, dass schon die allergeringsten Spuren ausreichen um eine sichtbare Färbung zu liefern. E. Kopp†) bediente sich dieser Reaction um salpetrige Säure und Salpetersäure in käuflicher Schwefelsäure zu erkennen und gibt an, dass sie wenigstens so empfindlich sei wie die mit Eisenvitriol. Ich habe nun versucht, ob man das Diphenylamin benutzen kann um die Salpetersäure in wässrigen Lösungen nachzuweisen.

Mischt man zu der Salpetersäure enthaltenden Lösung einige Tropfen

---

*) Compt. rend. **55**, 817.

**) Nuovo Cimento 1856, t. II p. 456.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. **125**, 254; diese Zeitschrift **2**, 403.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **5**, 284; diese Zeitschrift **11**, 461.

schwefelsaures Diphenylamin und fügt dann eine Schicht concentrirter Schwefelsäure zu, so bildet sich eine sehr schöne, ziemlich lang andauernde blaue Färbung. Operirt man auf diese Weise, so erhält man mit Salpetersäurelösungen von $^1/_{1500000}$ stets eine deutlich sichtbare Färbung, erst bei Lösungen von $^1/_{2000000}$ fängt die Reaction an unsicher zu werden.

Wenn auch das Reagens, welches ich vorschlage, das Paratoluidin, nicht so empfindlich ist wie das Brucin und das Diphenylamin, so ist es nichtsdestoweniger diesen beiden Reagentien vorzuziehen und zwar weil es nicht nur mit Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure die Reaction nicht gibt, sondern nicht einmal mit salpetriger Säure.

Fügt man nämlich zu einer salpetrige Säure enthaltenden Lösung Paratoluidinsulfatlösung und dann Schwefelsäure wie oben angegeben, so erhält man bei einigermaassen concentrirten Lösungen eine gelbbraune, bei verdünnten eine gelbliche Färbung, welche jedoch nach einiger Zeit in Roth übergeht indem sich ein Theil der freien salpetrigen Säure in Salpetersäure verwandelt. Das Reagens kann also auch zur Unterscheidung von Nitraten und Nitriten dienen. Zu diesem Zwecke verdünnt man die zu untersuchende Lösung ziemlich stark und beobachtet ob das Reagens sofort die für Salpetersäure charakteristische Rothfärbung gibt. Handelt es sich um die Auffindung von Salpetersäure neben viel salpetriger Säure, so ist die Reaction nicht brauchbar, weil die auftretende gelbbraune Färbung die rothe der Salpetersäure völlig verdeckt. In diesem Falle kann man, wie es schon Piccini*) vorgeschlagen hat, die salpetrige Säure mittelst Harnstoffs zersetzen. Ich wende die Piccini'sche Methode in etwas modificirter Form an. Zu der Nitrit enthaltenden Lösung füge ich einen Ueberschuss von Harnstoff und dann nach und nach Essigsäure, bis sich in der Kälte kein Gas mehr entwickelt, verdampfe auf dem Wasserbade und prüfe die Lösung des Rückstandes auf Salpetersäure.

*) Gazzetta chimica italiana 9, 395; diese Zeitschrift 19, 354.

Zur Untersuchung von Trinkwasser.

Von

W. Bachmeyer.

Seit Monaten mit Untersuchung von Trinkwasser beschäftigt, waren mir die Mittheilungen (diese Zeitschrift **23,** 17) von R. Leeds hoch willkommen. Die von genanntem Forscher betonte Nothwendigkeit eines Controlversuches mit destillirtem Wasser bei der Bestimmung organischer Stoffe mittelst übermangansauren Kaliums in saurer Lösung gaben Veranlassung zur Veranstaltung einer Reihe von Versuchen, die zur Klärung der Sache vielleicht nicht ganz werthlos sein dürften. Ich erlaube mir deshalb die Versuche und die daraus gezogenen Consequenzen in Kürze hier mitzutheilen. Da R. Leeds die Bestimmung der organischen Stoffe des Trinkwassers in saurer der in alkalischer Lösung vorzieht, wurden die Versuche blos auf saure Lösungen beschränkt.

Zunächst wurde festgestellt, dass zur deutlichen Rosafärbung von 100 *cc* destillirten Wassers 2 Tropfen = 0,14 *cc* einer Lösung von $^1/_{50}$ Kaliumpermanganatlösung nothwendig waren.

Das destillirte Wasser wurde aus von Ammoniak und salpetriger Säure völlig freiem Grundwasser dargestellt und erwies sich mit Nessler's Reagens und Jodkaliumstärkekleister geprüft von Ammoniak und salpetriger Säure frei.

100 *cc* dieses destillirten Wassers wurden zum Sieden erhitzt, mit 10 *cc* verdünnter (2 : 8) Schwefelsäure und hierauf mit 3 Tropfen = 0,21 *cc* Kaliumpermanganatlösung ($^1/_{50}$) versetzt. Nach 5 Minuten langem Kochen war Entfärbung eingetreten. (Es erforderte die Flüssigkeit abermals 2 Tropfen = 0,14 *cc* Lösung zur Herstellung der ursprünglichen Farbennüance.) Ein Beweis, dass 0,21 *cc* der Lösung von übermangansaurem Kalium verbraucht waren. Ein Controlversuch bestätigte dasselbe.

Dieser Versuch lässt mehrere Deutungen zu:

I. Das destillirte Wasser enthielt einen reducirenden Körper; II. die angewendete Säure enthielt einen reducirenden Körper; III. beide zugleich wirkten reducirend; IV. das übermangansaure Kalium wird in saurer Lösung durch Kochen allmählich zerstört.

Um der wirklichen Ursache oben berührter Erscheinung auf die Spur zu kommen, wurden nun folgende Versuche unternommen.

Versuch I.

100 *cc* destillirtes Wasser wurden zum Kochen erhitzt, mit 10 *cc* obiger Schwefelsäure versetzt und durch allmähliche Zugabe einzelner Tropfen von Kaliumpermanganatlösung ($^1/_{50}$) unter fortwährendem Sieden der Flüssigkeit und genauer Beobachtung der Zeitpunkte der Entfärbung die Wirkungsweise des Wassers festgestellt.*)

Der Verbrauch an übermangansaurem Kalium lässt sich durch folgende Zahlen ausdrücken:

A.	Nach	5	Minuten	Kochen	0,21 *cc*;
	«	20	«	«	0,35 «
	«	39	«	«	0,49 «
	«	65	«	«	0,63 «
B.	«	5	«	«	0,21 «
	«	20	«	«	0,35 «
	«	35	«	«	0,49 «
	«	55	«	«	0,63 «

Bei der abermaligen Wiederholung des Versuches ergaben sich annähernde Werthe.

Daraus resultirt, dass Punkt IV. zur Erklärung der Reduction der Lösung nicht hinreicht.

Versuch II.

25 *cc* des Wassers mit 10 *cc* obiger Säure vermischt und entsprechend weiter behandelt, verbrauchten a) nach 20, b) nach 18 Minuten 0,21 *cc* der Lösung von übermangansaurem Kalium.

Es enthielt somit die Säure den reducirenden Körper wenigstens nicht allein.

Versuch III.

100 *cc* destillirtes Wasser in obiger Weise behandelt und mit 0,63 *cc* übermangansaurem Kalium versetzt wurden nach 60 Minuten langem Kochen (wodurch Entfärbung eingetreten war) mit 100 *cc* destillirten Wassers aufgefüllt, zum Sieden erhitzt und mit übermangansaurer Kaliumlösung versetzt; nach 5 Minuten Kochen waren a) 0,14 *cc*, b) 0,2 *cc* verbraucht. **)

---

*) Obwohl gegen die Art und Weise der Ausführung sich manche Bedenken nicht unterdrücken lassen, so hat doch der Versuch, den Wirkungswerth des Wassers in gewöhnlicher Weise festzusetzen, bei dem geringen Verbrauch von übermangansaurem Kalium für die Vergleichung weniger brauchbare Resultate ergeben.

**) Hier beim zweiten Versuch mit Oxalsäure bestimmt.

Daraus folgt: Die Ursache der Reduction beim Grund-Versuch lag vorzugsweise in der Beschaffenheit des destillirten Wassers.

Versuch IV.

100 *cc* destillirtes Wasser mit 10 *cc* Schwefelsäure 15 Minuten gekocht, ergaben mit 3 Tropfen = 0,21 *cc* übermangansaurer Kaliumlösung versehen nach 3 Minuten Entfärbung. Als Folge erscheint, der reducirende Körper war nicht leicht flüchtig; das Kochen mit Säure schloss die reducirende Kraft der Körper auf.

Versuch V.

a) 100 *cc* destillirtes Wasser mit 5 *cc* Schwefelsäure hatten nach 10 Minuten Kochen 0,21 *cc* übermangansaures Kalium noch nicht völlig zersetzt.

b) 100 *cc* destillirtes Wasser mit 3 *cc* Schwefelsäure hatten nach 10 Minuten Kochen 0,21 *cc* übermangansaures Kalium noch nicht völlig entfärbt.

c) 100 *cc* destillirtes Wasser mit 15 *cc* Schwefelsäure hatten nach 3 Minuten Kochen 0,21 *cc*, nach 10 Minuten 0,35 übermangansaures Kalium verbraucht.

Hält man die soeben aufgeführten Daten mit den oben gefundenen Resultaten zusammen, so ergibt sich der Schluss: die Energie der Reduction ist von der Quantität zugesetzter Säure bis zu einem gewissen Grade abhängig. (Ist von Einfluss auf Versuch III.)

Versuch VI.

10 *cc* der Säure von bekannter Stärke wurden gekocht und mit 3 Tropfen = 0,21 *cc* der Lösung von übermangansaurem Kalium versetzt; nach 5 Minuten Kochen war Entfärbung eingetreten.

Demnach wird, wie vorauszusehen war, das übermangansaure Kalium in stark saurer Lösung leichter zersetzt.

Versuch VII.

100 *cc* Trinkwasser mit 10 *cc* Säure ergaben folgenden Verbrauch von übermangansaurem Kalium:

A. 1) α. Nach 5 Minuten Kochen 0,35 *cc*;
β. « 5 « « 0,4 «
2) Nach 30 Minuten Kochen
α. 0,8 *cc*;
β. 0,7 «
γ. 0,7 «

Bei Versuch A. 1) und 2) wurde mit Oxalsäure der Wirkungswerth festgestellt.

B. Nach 5 Minuten Kochen 0,35 *cc*;
« 10 « « 0,49 «
« 20 « « 0,63 «
« 32 « « 0,77 «
« 47 « « 0,91 «

Daraus folgt: Nach 5 Minuten langem Kochen war der reducirende Körper des Wassers noch nicht erschöpft.

Legt man, wie aus Versuch I. hervorgeht, für die Zersetzung des übermangansauren Kaliums auf Kosten der Säure für 5 Minuten langes Kochen den Werth von höchstens 0,035 *cc* zu Grunde, so reducirte das Wasser von 5—10 Minuten noch 0,105 *cc*; von 10—20 Minuten 0,07 *cc*; von 20—32 Minuten 0,053 *cc*; von 32—47 Minuten nur noch 0,035 *cc* übermangansaures Kalium.

Versuch VIII.

100 *cc* des obigen Trinkwassers mit 15 *cc* Säure verbrauchten übermangansaures Kalium:

Nach 4 Minuten Kochen 0,35 *cc*;
« 9 « « 0,49 «
« 15 « « 0,63 «
« 25 « « 0,77 «

Die Energie der Reduction ist somit hier eine grössere. Die Reductionswerthe nehmen mit der Zeit ab. Es bleibt jedoch unbestimmt, wie viel auf Kosten des grösseren Säurequantums zu setzen ist.

Bei der Bestimmung organischer Stoffe im Trinkwasser mittelst übermangansauren Kaliums in saurer Lösung ist auf den Grad der Zersetzung des übermangansauren Kaliums von Einfluss:

1) Die Zeitdauer des Kochens der Flüssigkeit; 2) die Quantität und Concentration der angewendeten Säure.

Es empfiehlt sich deshalb bei der Bestimmung organischer Substanzen im Trinkwasser nach der Kubel-Tiemann'schen Methode die Zeitdauer des Kochens der Flüssigkeit auf **30** Minuten festzusetzen; zu 100 *cc* Wasser 10 *cc* Schwefelsäure (2:8) zu nehmen und vom Resultate diejenige Verbrauchszahl von übermangansaurem Kalium in Abzug zu bringen, die sich bei einem Versuche mit reinstem destillirtem Wasser in den zweiten 30 Minuten Kochen ergibt. Selbstverständlich ist die

Menge übermangansaures Kalium in Rechnung zu ziehen, welche zur Färbung der Flüssigkeit erforderlich ist. Es ist durch die Wahl passender Gefässe (Kolben mit langem Halse) das zu rasche Abdunsten des Wassers zu vermeiden.

Anmerkung: Ein ruhiges, gleichmässiges Sieden der Flüssigkeit bei Vermeidung jeder Dampfspannung ist absolut erforderlich. Von der allen Versuchen zu Grunde liegenden Kaliumpermanganatlösung entsprach 1,14 *cc* 1 *cc* Oxalsäurelösung ($^1/_{50}$), was selbstverständlich bei der Berechnung auf Milligramm organischer Stoffe in Ansatz gebracht werden musste, auf den vergleichenden Werth obiger Zahlen jedoch ohne Einfluss ist, da bei den Versuchen mit Oxalsäure davon Notiz genommen wurde.

Ueber die Bestimmung des technischen Werthes von weinsaurem Kalk.

Von

L. Weigert.

Während in früherer Zeit die Erzeugung der Weinsäure fast ausschliesslich auf der Verwendung des Rohweinsteins beruhte, dient seit einer Reihe von Jahren auch der weinsaure Kalk als Rohmaterial für die Fabrikation von Weinsäurepräparaten.

Sowohl Weinstein als weinsaurer Kalk werden nach dem Gehalte an weinsauren Salzen bezahlt, und ist daher die Ermittelung dieser Bestandtheile von gleich grosser Bedeutung für den Käufer und Verkäufer. Nicht nur Weinstein, sondern auch den weinsauren Kalk pflegt man nach Weinsteingraden zu handeln, d. h. man drückt den Gehalt an Calciumtartrat in Procenten der äquivalenten Weinsteinmenge aus. Es geben also 260 Theile krystallisirtes Calciumtartrat 188,11 Theile saures Kaliumtartrat oder ein Weinsteingrad ist $= \frac{260}{188,11} = 1,3821$ *kg* Calciumtartrat in 100 *kg* der rohen Waare, während 1 *kg* % (reines) Calciumtartrat = 0,7235 Weinsteingraden zu setzen ist. Nachdem in den Berichten der Wiener und anderer Waarenbörsen in neuerer Zeit auch stets der Preis, welcher für einen Weinsteingrad gezahlt wurde, angegeben ist, so kann man den annähernden Preis der Waare, welcher

allerdings auch von dem Mehr- oder Mindergehalte an Calciumcarbonat abhängig ist, danach ermitteln.

Was nun speciell die Werthbestimmung des weinsauren Kalkes betrifft, so bestand die einzige bisher gebräuchliche und verlässliche Methode darin, dass man zuerst den Gehalt an kohlensaurem Kalk ermittelte, hierauf den weinsauren Kalk durch Glühen in Calciumcarbonat umwandelte und nun abermals die Menge des vorhandenen Calciumcarbonates bestimmte. Aus der Differenz ergibt sich jene Menge kohlensauren Kalkes, welche dem vorhandenen weinsauren Kalk entspricht. Hierbei ist zu bemerken, dass die Bestimmung des kohlensauren Kalkes in beiden Fällen keineswegs durch blosses Titriren durchzuführen ist, man also genöthigt ist, die Kohlensäure gewichtsanalytisch zu bestimmen. Soxhlet*) hat daher folgende Methode angewandt: 10 *g* Substanz werden mit Wasser angerührt, mit Kohlensäure gesättigt, eine halbe Stunde gekocht, im Kolben mit Salzsäure zersetzt und die entweichende Kohlensäure im gewogenen Natronkalkrohr aufgefangen. Es ergibt dies jene Kohlensäure, welche in Form von kohlensaurem Kalk vorhanden ist. Weitere 5 *g* werden mit concentrirter Zuckerlösung befeuchtet und verascht, — ohne diese Maassregel wäre eine Einäscherung der stark stäubenden Masse ohne grossen Verlust nicht ausführbar, — die Asche mit Wasser angerührt, mit Kohlensäure gesättigt und gekocht, dient sodann zur Bestimmung der gesammten Kohlensäure. Aus der Differenz beider Bestimmungen ergibt sich die auf weinsauren Kalk zu berechnende Kohlensäure, respective der entsprechende kohlensaure Kalk.

Dass diese Methode eine höchst umständliche ist, liegt auf der Hand; sie gibt ausserdem nur in der Hand eines geübten Analytikers genaue Resultate, denn die Kohlensäurebestimmungen müssen mit möglichster Genauigkeit vollführt werden, weil jeder Fehler 5,909 mal multiplicirt wird, demnach 0,01 *g* Kohlensäuredifferenz bei Verwendung von 5 *g* Substanz um mehr als 1 % weinsauren Kalk zu viel oder zu wenig finden lässt. Aus diesem Grunde kann man sich auch nie mit einer einzigen Bestimmung begnügen, sondern muss immer Doppelbestimmungen ausführen, weil man sonst keinerlei Controle für die Richtigkeit der Arbeit hat. Um eine Werthbestimmung des rohen weinsauren Kalkes auszuführen, sind vier Kohlensäureermittelungen gewichtsanalytisch vorzuneh-

*) Erster Bericht über Arbeiten der k. k. landwirthschaftlich-chemischen Versuchsstation in Wien, aus den Jahren 1870—1877; Wien, Verlag der k. k. landw.-chem. Versuchsstation 1878, Seite 40.

men, ferner zwei Veraschungen, vier Kohlensäureeinleitungen u. dergl. erforderlich. Die Zahl der auszuführenden Wägungen ist 12. Da diese Methode nur von einem geübten Chemiker angewendet werden kann, grosse Platinschalen, genaue Wagen bedingt und $1^1/_2$ Tage Zeit zur Ausführung benöthigt, weil wegen der gebrauchten Apparate immer nur je eine Probe untersucht werden kann, so ist sie für eine technische Werthbestimmung zu complicirt und langwierig; hierbei darf man nicht ausser Acht lassen, dass eine Beimengung anderer organischer Salze zu Fehlerquellen Anlass geben kann, weil diese durch das Veraschen ebenfalls zu Carbonaten werden.

Diese Erwägungen boten Veranlassung nach einem anderen Verfahren zu fahnden, welches bei mindestens gleicher Genauigkeit, leichtere und schnellere Ausführung gestattet. Das Princip dieser Methode besteht darin, dass der weinsaure Kalk durch Kochen mit kohlensaurem Kali in neutrales weinsaures Kali und Calciumcarbonat zersetzt wird. Man filtrirt ab und versetzt das eingedampfte Filtrat mit so viel Essigsäure, dass sich Weinstein bildet, wäscht diesen mit Alkohol aus und titrirt ihn.*) Die Richtigkeit der Resultate hängt jedoch von der Einhaltung folgender Bedingungen ab. 1) Der Ueberschuss an zugefügtem kohlensaurem Kali soll möglichst gering sein. 2) Essigsäure darf nur in entsprechendem Ueberschusse zugesetzt werden. 3) Das Auswaschen muss genügend lang fortgesetzt werden. 4) Das mit Essigsäure versetzte Gemisch von kohlensaurem und neutralem weinsaurem Kali muss bei dem Versetzen mit Alkohol noch Wasser enthalten.

Für die Praxis empfiehlt sich die Anwendung folgender Flüssigkeiten:

I. Lösung von Kaliumcarbonat.

100 *g* reinstes kohlensaures Kali werden in 1 Liter Wasser gelöst. (Die Lösung wurde titrimetrisch bestimmt und ergab in 100 *cc* 9,74 *g* kohlensaures Kali. Da für je 1 *g* weinsauren Kalk 0,5316 *g* kohlensaures Kali nöthig sind, so genügen von dieser Lösung 5,5 *cc*, also rund 6 *cc*, wobei 0,5 *cc* als Ueberschuss genommen werden. Für 5 *g* weinsauren Kalk sind also circa 30 *cc* der Lösung zuzufügen.)

II. Concentrirte Essigsäure.

(Die verwendete Essigsäure enthielt in 100 *cc* 98,72 *g* Essigsäure. Man bestimmte zunächst das Verhältniss zur Lösung des kohlensauren

---

*) Vergl. Goldenberg, Geromont & Co. diese Zeitschrift **22**, 270.

Kalis. 10 *cc* der Essigsäure neutralisirten 120 *cc* derselben. Auf 30 *cc* der Kaliumcarbonatlösung sind also 2,5 *cc* nöthig, somit hat man bei Zusatz von 5 *cc* Essigsäure doppelt so viel zugesetzt als genügt hätte, die Lösung zu neutralisiren und man ist sicher, dass alles neutrale Kaliumtartrat in Weinstein übergegangen ist.)

Und nun zur eigentlichen Ausführung.

5 *g* weinsaurer Kalk (fein zerrieben) werden in ein Kölbchen gegeben, mit einem geringen Ueberschuss von kohlensaurem Kali versetzt (30 *cc* der obigen Lösung), sodann 1—2 Stunden im Wasserbade erhitzt (directes Kochen über der Flamme ist wegen des Stossens zu vermeiden). Die Kolben werden hierdurch stark angegriffen, doch ist dies ohne Einfluss auf das Resultat. Sodann wird in eine Porzellanschale filtrirt, mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des abfliessenden Filtrates auf rothgefärbtem Lackmuspapier keine Bläuung hervorruft. Das Filtrat wird im Wasserbade in der Porzellanschale bis auf circa 5 *cc* eingedampft (nicht bis zur Trockne!). Zur Beurtheilung dieser Flüssigkeitsmenge lasse man in eine gleich grosse Schale 5 *cc* Wasser fliessen und vergleiche den Inhalt beider Schalen. Hierauf füge man 5 *cc* der concentrirten Essigsäure zu, neige die Schale, dass diese überall mit den ausgeschiedenen Theilen in Berührung kommt und stelle 1—2 Minuten auf das Wasserbad, da die Essigsäure in der Kälte nicht rasch genug einwirkt. Hierauf fügt man 100 *cc* 90 volumprocentigen Alkohols zu und lässt einige Stunden stehen; lässt man über Nacht stehen — was übrigens nicht erforderlich ist — so empfiehlt es sich, wegen des sonst abdunstenden Alkohols, die Schalen mit Glasglocken oder Krystallisirschalen zu bedecken. Man filtrirt dann ab, wäscht mit circa 100 *cc* 80—90 procentigen Alkohols nach, so lange bis 10 *cc* des ablaufenden Filtrates nach Verdünnung mit der doppelten Menge Wasser nur einen oder zwei Tropfen der zum Titriren verwendeten Kalilauge bedürfen, um alkalische Reaction zu zeigen. Das essigsaure Kali reagirt nämlich in alkoholischer Lösung alkalisch, und da dieses sich schwieriger auswaschen lässt, als die freie Essigsäure, so könnte dies zu irrigen Schlüssen veranlassen.

Hierauf titrirt man. Hierzu wird jene Kalilauge verwendet, welche zur Säurebestimmung im Wein dient und von der 1 *cc* 0,01 *g* Weinsäure entspricht oder 0,02508 *g* Weinstein zu neutralisiren im Stande ist. Zu der gefundenen Weinsteinmenge addirt man bei Anwendung obiger Flüssigkeitsmengen 0,0165 *g* Weinstein oder, wenn man 5 *g* wein-

sauren Kalk angewandt hatte, 0,33 % Weinstein hinzu. Es entspricht diese Correctur der in Lösung verbliebenen Quantität von Weinstein und ist das Mittel vieler Bestimmungen.

Welche Uebereinstimmung die auf diese Weise gefundenen Zahlen zeigen, wird aus nachstehenden Resultaten der Untersuchung eines lufttrockenen, chemisch reinen, weinsauren Kalkes ersichtlich. Es wurde weinsaurer Kalk gefunden:

97,30, 97,37, 97,64, 97,51 %.

Als Beweis, wie wenig die Essigsäure die Löslichkeit des Weinsteins in Alkohol erhöht, führen wir an, dass in 100 *cc* 70 volumprocentigen Alkohols im Durchschnitt von 3 Versuchen gelöst waren: 0,0063 *g*, in 80 volumprocentigem Alkohol 0,005 *g* Weinstein.

Wenn man, wie bei obigem Verfahren, Weinstein mit 5 *cc* Wasser und 5 *cc* concentrirter Essigsäure zum Kochen erhitzt und dann 90 *cc* 80 volumprocentigen und 90 *cc* 90 volumprocentigen Alkohol zusetzt, so dass also eine 70 oder 80 procentige Alkohollösung, welche annähernd 5 % Essigsäure enthält, vorliegt, so werden in 100 *cc* der 70 volumprocentigen Alkoholmischung 0,01505, in 100 *cc* der 80 procentigen 0,00502 *g* Weinstein gelöst; man sieht, dass die Erhöhung der Löslichkeit in 80 procentigem Alkohol verschwindend klein und in 70 procentigem Alkohol sehr unbedeutend ist.

Es wurde schon oben betont, dass man den weinsauren Kalk auch auf kohlensauren Kalk prüfen müsse. Titrirmethoden sind ausgeschlossen, da mit denselben absolut kein brauchbares Resultat zu erzielen ist. Versuche, welche mit den verschiedensten anorganischen und organischen Säuren angestellt wurden, liessen Differenzen bis zu 10 % kohlensauren Kalks finden. Die Ursache ist nicht etwa in der schwierigen Zersetzung zu suchen oder in der unbestimmten Anzeige des Indicators, sondern in einer ganz merkwürdigen Verschiebung der Neutralitätsgrenze, bewirkt durch die Verunreinigungen des rohen weinsauren Kalkes.

Es erübrigt also nur, die Kohlensäure durch Austreiben zu ermitteln und will man die Wägungen möglichst reduciren, so hätte man eine volumetrische Bestimmung auszuführen, unter Anwendung der Scheibler'schen Methode,*) welche wenigstens am nächsten liegt. Letztere erfordert jedoch einen eigenen Apparat, ferner Ablesung des Barometerstandes und Anbringung diverser Correcturen.

*) R. Fresenius, Anleitung zur quantit. chem. Analyse 6. Aufl. 1. Band Seite 452 (1875).

Gelegentlich der Durchsicht des Mohr'schen Lehrbuches der chemisch-analytischen Titrirmethode 4. Auflage fanden wir auf Seite 551 die Beschreibung einer Kohlensäurebestimmung nach Volum, welche in anderen Lehrbüchern nirgends angeführt wird, in den chemischen Laboratorien vermuthlich auch nur ausnahmsweise angewendet worden sein dürfte, da dieselbe auf den ersten Anblick hin durchaus nicht den Eindruck der Verlässlichkeit macht. Wir können uns bezüglich der Beschreibung der Methode auf genanntes Lehrbuch beziehen. Das Princip ist folgendes: Die Kohlensäureaustreibung geschieht in einer geschlossenen Entwickelungsflasche, welche mit einer Woulff'schen Flasche verbunden ist. Durch die entwickelte Kohlensäure wird so viel Wasser verdrängt, als Kohlensäure vorhanden ist. Misst man das ausfliessende Wasser, so hat man damit das Volum der Kohlensäure weniger jenem Antheil derselben, der absorbirt blieb. Um aber von Barometerstand, Absorption und Temperatur ganz unabhängig zu sein, wird vorher eine bestimmte Menge einer reinen Titersubstanz (kohlensaurer Kalk) zersetzt und die entwickelte Kohlensäuremenge mit jener der untersuchten Substanz in Relation gesetzt, z. B. 1 *g* Calciumcarbonat gab 215 *cc* ausfliessendes Wasser, 5 *g* roher weinsaurer Kalk gaben 31,7 *cc*

$$215 : 31,7 = 1 : x$$

$$x = 0,147\ g \text{ Calciumcarbonat,}$$

daher der weinsaure Kalk 2,94 % kohlensauren Kalk enthält.

Die Schnelligkeit, mit welcher man bei einiger Uebung zu arbeiten im Stande ist, war eine solche, dass beispielsweise in 2 Stunden 9 Kohlensäurebestimmungen ausgeführt werden konnten, und zwar mit einer Genauigkeit, welche bei nicht allzu grossem Gehalt des verwendeten Quantums zu prüfender Substanz an kohlensaurem Kalk der der gewichtsanalytischen Methode nichts nachgibt. Natürlich erfordert die Methode eine reine Titersubstanz, doch bedarf es für jeden Tag, an welchem der Apparat, den sich jeder im Laboratorium aus den gewöhnlichen Geräthschaften binnen einer halben Stunde selbst zusammenstellen kann, in Thätigkeit gesetzt wird, nur einer Titerstellung. Man hat demnach für die erste Kohlensäurebestimmung nur zwei, für jede weitere nur eine Wägung auszuführen, während die Wägung der Kohlensäure direct oder indirect immer für jede einzelne Ermittelung drei Wägungen erfordert. Die Handhabung ist so einfach, dass man blos einen Vorversuch auszuführen hat, um mit der Methode vertraut zu werden.

Als Entwickelungsgefäss wählten wir jedoch nicht wie Mohr einen

Kolben mit Säurezuflussröhre, sondern ein enghalsiges, kleines, dickwandiges Pulverglas mit einer einzigen Durchbohrung wie es Scheibler verwendet. Doch wurde die verwendete Salz- oder Salpetersäure nicht in einen Kautschukbecher, sondern direct in das Glas gegossen (immer 40 *cc*), die Substanz aber in ein kleines Filter gegeben und dieses mittelst Seidenfadens am Stöpsel frei aufgehängt oder der Faden angefeuchtet und im Halse durch den angefeuchteten Gummistöpsel eingeklemmt.

Nachstehend einige Resultate von Untersuchungen roher weinsaurer Kalkproben. Zum Vergleich wurden Muster genommen, welche von unserem Collegen, Dr. B. Haas, mit Hülfe der gewichtsanalytischen Methode schon geprüft worden waren.

Die Angaben beziehen sich auf Procent der Substanz.

	Procent Weinsaurer Kalk als Weinstein bestimmt	Weinsaurer Kalk durch Differenz (gewichtsanalytisch) der Kohlensäuremengen bestimmt (Dr. B. Haas)	Kohlensaurer Kalk volumetrisch bestimmt	Kohlensaurer Kalk gewichtsanalytisch bestimmt (Dr. B. Haas)
			2,94	
			3,08	
No. 43.	84,13		2,82	
	83,92		2,98	
Mittel	84,03	85,56	2,89	2,9
No. 45.	76,43		4,14	
	76,36		3,96	
Mittel	76,39	75,6	4,05	4,00
No. 42.	58,75			
	58,62			
Mittel	58,68	58,4	*	18,20
		85,56		
No. 816. *	84,89	85,79	1,63	1,73
		Mittel 85,68	*	*
No. 761.	85,39	85,91	1,28	1,34
	85,57	85,68	1,20	1,30
Mittel	85,48	85,79	1,24	1,32

*) Von diesen mit * bezeichneten Proben war nicht mehr Material vorhanden um weitere Bestimmungen auszuführen.

Was die Differenzen in den Bestimmungen des weinsauren Kalkes anbelangt, so dürften diese ihre Erklärung weniger in der Ungenauigkeit der Weinsteinbestimmungsmethode, als vielmehr in dem principiellen Fehler der gewichtsanalytischen Methode finden, dass bei der Einäscherung nicht blos weinsaurer Kalk zu Carbonat verwandelt wird, sondern möglicherweise auch andere organische Salze.

Mitunter kommen weinsaure Kalke im Handel vor, welche auch noch Weinstein als solchen enthalten, dies ist namentlich dann der Fall, wenn die Verarbeitung der Hefe unter zu geringem Salzsäurezusatz erfolgte. Man findet zwar in den Schriften und Büchern angegeben, dass ein Theil Salzsäure (HCl) 5,15 Theile Weinstein zu lösen im Stande ist, entsprechend dem Verhältniss

$$HCl + C_4 H_5 K . O_6 = KCl + C_4 H_6 O_6$$

allein diese Reaction gilt nur für die Wärme (Siedehitze). In der Kälte ist stets die doppelte Menge nöthig, um den Weinstein gelöst zu erhalten, da dann eine Rückbildung von Weinstein stattfindet. Es muss also dieses Verhältniss eingehalten werden

$$2 HCl + C_4 H_5 KO_6 = HCl + KCl + C_4 H_6 O_6.$$

Es löst demnach 1 Theil Salzsäure (HCl) in der Kälte blos 2,575 Theile Weinstein, oder umgekehrt bedarf 1 Theil Weinstein, um in der Hitze gelöst zu werden, 0,194 Theile Salzsäure — um auch in der Kälte gelöst zu bleiben aber 0,388 Theile HCl.

Hatte man nun bei Verarbeitung der Hefe auf weinsauren Kalk blos so viel Salzsäure zugesetzt, um den Weinstein warm gelöst zu erhalten, so fällt beim Abkühlen Weinstein heraus, bleibt als solcher in der Hefe während des Pressens der Säcke und scheidet sich auch in dem mit gepulvertem Calciumcarbonat versetzten Filtrat theilweise neben niederfallendem weinsaurem Kalk aus. Bei der von uns vorgeschlagenen Methode ist dies für die Ermittelung des Gehaltes an weinsaurem Kalk gleichgültig, nicht so aber bei der anderen Methode.

Was das Titriren des Weinsteins anbelangt, so benutzten wir zur Erkennung ausschliesslich die Tüpfelprobe auf rothes und blaues Lackmuspapier. Doch soll das Papier möglichst empfindlich sein, darf also keine

entschieden rothe oder blaue Farbe und keine zu dunkle Färbung zeigen. Die haltbare rothviolette Nüance wird am besten durch ein Körnchen Weinstein bewirkt, welches man der Lackmustinctur zusetzt.

Aus dem Laboratorium der k. k. chem.-physiol. Versuchsstation für Obst- und Weinbau zu Klosterneuburg Ende April 1884.

Einige Bemerkungen über Apparate zur fractionirten Destillation.

Von

L. Weigert.

In den letzten Jahren sind verschiedene Vorschläge aufgetaucht, welche Verbesserungen der Apparate zur fractionirten Destillation betreffen. Wer viel mit Alkoholäther und ähnlichen Gemischen zu arbeiten hat, wird an solchen reges Interesse nehmen, weil eine gute Destillationsvorrichtung, welche die Trennung möglichst rasch und ohne besondere Hülfsmittel vollführen lässt, viel Zeit, Material und Arbeit ersparen hilft. Die meisten der vorgeschlagenen Behelfe sind aber complicirter als der von uns benutzte Apparat, und möge dies, da der Gegenstand selbst nicht neu ist, die nachfolgenden Zeilen rechtfertigen.

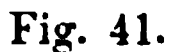
Von den Einrichtungen zur besseren Trennung eines destillirenden Flüssigkeitsgemenges sind namentlich 3 Vorschläge erwähnenswerth. Alle haben das gemein, dass zwischen Destillirkolben und geneigtem Kühlrohr ein aufrechtes Zwischenkühlrohr eingeschaltet ist. Hempel*) schlägt vor, dasselbe mit Glasperlen zu füllen, Brown**) will die exacte Trennung dadurch bewirken, dass er das verticale Kühlrohr mit Hülfe eines cylindrischen Flüssigkeitsbades auf jener Temperatur hält, welche der Dampf der übergehenden Flüssigkeit haben soll, endlich Winssinger***) sucht dasselbe dadurch zu erreichen, dass er das Kühlrohrinnere durch ein zweites, innerhalb desselben befindliches Rohr, welches

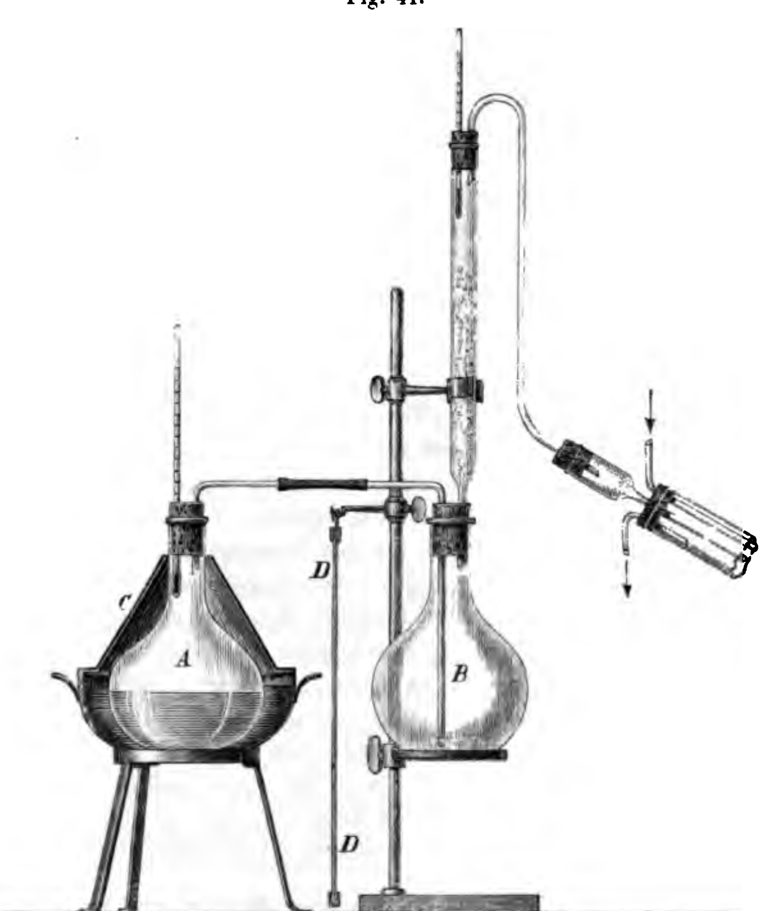
*) Walther Hempel „über einen Apparat zur fractionirten Destillation". Diese Zeitschrift **20**, 502—503 (1881).

) Frederick D. Brown, Journ. chem. soc. **39, 311 und 518 (1881), von da in chem. Centralbl. [3. Folge] **13**, 102 (1882). Vergl. auch diese Zeitschrift **20**, 399.

***) C. Winssinger „über ein neues Siederohr zur fractionirten Destillation". Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft z. Berlin, 2640—2645 (1883); diese Zeitschrift **16**, **28**.

mit kaltem Wasser gespeist wird, auf constanter Temperatur zu erhalten bestrebt ist. Diese beiden letzterwähnten Einrichtungen sind aber mehr oder weniger complicirter als die nachstehend beschriebene und in Fig. 41 abgebildete.


Fig. 41.



A ist der Kolben von $1^1/_2$—2 *l* Inhalt, in welchem die zu destillirende Flüssigkeit sich befindet. Die Heizung erfolgt durch Wasser, Kochsalzlösung oder Sandbad, je nach der Flüssigkeit.

B ist ein leerer Kolben von gleicher Grösse, auf welchem das Hempel'sche Siederohr, mit Glasperlen oder Bruchstücken von Glas

zu $^3/_4$ gefüllt, aufgesetzt ist. Die Höhe des Rohres ist 65 *cm*. Das Verbindungsrohr beider Kolben soll nicht zu eng sein und schaltet man der Beweglichkeit des Apparates wegen ein Stück guten Kautschukschlauches ein.

Zur Erhaltung gleichförmigen Kochens und um die Verdampfung des Wassers im Bade möglichst zu verhindern, ist über den Kolben der aus verzinntem Eisenblech gefertigte Schirm C gestülpt, welcher mit Charnieren versehen ist und sich öffnen lässt. Derselbe vermindert auch bei etwaigem Springen des Kolbens die Gefahr für den Operirenden und hat sich sehr bewährt.

Endlich zwischen den beiden Kolben ist eine gewöhnliche längliche Fensterscheibe (D) in Blech gefasst, — 30 *cm* breit 50 *cm* hoch, — angebracht worden, damit die strahlende Wärme auf den Kühlkolben nicht zu sehr einwirkt. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Entfernung der beiden Kolben (von Hals zu Hals) 30—35 *cm*. Diese Fensterscheiben sind überhaupt da am Platze, wo man spritzende oder feuergefährliche Flüssigkeiten in Glasgefässen zu erhitzen hat.

Die übrige Einrichtung ist selbstverständlich. Für den Gebrauchswerth des Apparates spricht, dass man mit einer einzigen Destillation Alkoholäther nahezu vollständig separiren kann, was durch Anwendung des Hempel'schen Rohres allein nicht vollständig gelingt oder zum mindesten sehr zeitraubend wäre. Auch sind bei grösseren Kolben gar zu hohe Flüssigkeitssäulen nicht rathsam.

Ein weiterer Vortheil dieses Apparates ist der, dass z. B. bei der Destillation von Alkohol bis zu 50 Volumprocent, wobei der Kolben A auf dem Sandbad erhitzt wird, die Einschaltung des Liebig'schen Kühlrohres überflüssig wird oder mit anderen Worten, dass man gar kein Kühlwasser braucht.

Aus dem Laboratorium der k. k. chem. physiolog. Versuchsstation für Wein und Obstbau in Klosterneuburg. Januar, 1884.

Apparat zum Ersatz des Ausschüttelns mit Aether, Ligroin etc.

Von

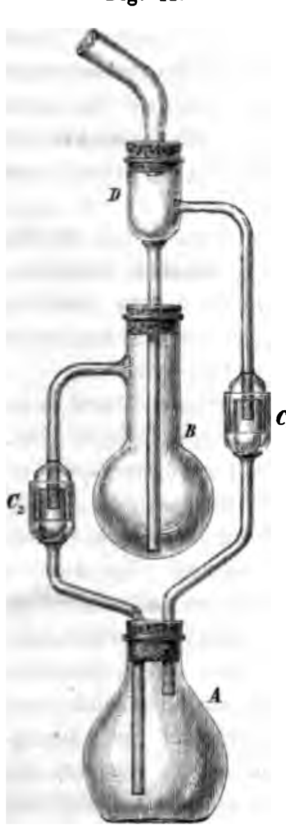
Dr. **H. Schwarz.**

Eine bei Darstellung organischer Substanzen häufig angewendete Operation, das Ausschütteln mit Aether, bietet bei der Ausführung einige Unbequemlichkeiten und gibt auch zu starken Aetherverlusten durch Verdunstung, ferner manchmal zu lästiger Emulsionirung Veranlassung. Wo es sich gar um quantitative Bestimmungen handelt, lässt die Methode vielfach im Stich oder erfordert doch eine peinliche Aufmerksamkeit, wenn man einigermaassen verlässliche Resultate erhalten will. Unter diesen Umständen dürfte es die Leser dieser Zeitschrift interessiren, einen Apparat zur continuirlichen Extraction von Flüssigkeiten mit Aether kennen zu lernen, der es erlaubt, mit einem Minimum von Aether und ohne irgend eine umständliche Ueberwachung die Extraction quantitativ zu vollziehen. Ich ging dabei von dem Gedanken aus, dass die vielfache Berührung von Aether und wässriger Lösung, die durch das Schütteln erreicht wird, ohne Anstand ersetzt werden kann durch das Aufsteigen von Aethertropfen durch die ruhende wässrige Schicht, falls nur dieser Process sich sehr oft wiederholt. Zu diesem Ende genügt es, wenn bei der Destillation des Aethers an einem Rückflusskühler der rückfliessende Aether erst die wässrige Flüssigkeit passirt, ehe er in den Destillationskolben zurückgelangt. Wie man sieht, ist die Methode der Extraction von festen Substanzen für Flüssigkeiten modificirt worden.

In Figur 42 bedeutet A ein kleines Destillationskölbchen, welches den Aether aufnimmt und mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. B ist der Kolben für die zu extrahirende Lösung. Etwa auf halber Höhe seines Halses ist ein Abflussrohr angeschmolzen, welches nach abwärts gebogen ist. Die obere Oeffnung ist durch einen Kork verschlossen, durch welchen das Trichterrohr D durchgeht, das bis auf den Boden von B herabgeschoben und ebenfalls mit einer seitlichen Abzweigung versehen ist. Die Oeffnung des Trichterrohres nimmt den Vorstoss des Rückflusskühlers auf. Zur Verbindung von B und D mit den Röhren des Kolbens A sind die Quecksilberverschlüsse C_1 C_2 angewendet, welche absolut dichten Abschluss und grosse Beweglichkeit vereinen und deren Construction sich aus der Zeichnung selbst ergibt.

Der Kolben A steht auf einem schwach geheizten Wasserbad. Der sich bildende Aetherdampf geht durch das unter dem Kork mündende Rohr über C_1 nach D und dem Rückflusskühler. Der condensirte Aether fliesst in D und gelangt unter die zu extrahirende Flüssigkeit, steigt durch dieselbe auf und sammelt sich im Halse von B an. Allmählich erreicht die vollkommen klare Aethersäule die Abflussstelle im Halse und fliesst dann über C_2 auf den Boden des Kolbens A, bis wohin die zweite Röhre reicht. Man kann die Extraction auf diese Art tagelang ohne weitere Controle fortgehen lassen, falls nur für gute Kühlung des Rückflusskühlers gesorgt ist. Wird nichts mehr extrahirt, was man durch Lösen der Verbindung und Verdampfen eines Tropfens controlirt, so drängt man durch vorsichtiges Eingiessen von Wasser in D den letzten Rest Aether nach A, entleert und reinigt B, stellt den Apparat wieder zusammen und destillirt aus A den Aether vollständig ab, der sich in B ansammelt. Ist A entleert und gereinigt, so kann man den Aether wieder durch neu zu extrahirende Lösung, die man in D giesst, verdrängen, nach A treiben und den Process auf's Neue beginnen.

Fig. 42.



Der Apparat wird nach meinen Angaben in verschiedenen Grössen von Greiner und Friedrichs in Stützerbach, Thüringen angefertigt. Herr Groinigg, einer meiner fleissigsten Schüler, hat verschiedene quantitative Extractionen mit dem Apparate durchgeführt, welche sehr zufriedenstellende Resultate ergeben haben. Ich führe einige seiner Zahlen an.

1. 2 *g* krystallisirtes Resorcin in 50 *cc* Wasser gelöst, durch den Aether extrahirt; der Aether hinterliess 1,975 *g* krystallisirtes Resorcin, also kaum ein nennenswerther Verlust.

2. Resorcinschmelze aus 5 *g* benzoldisulfonsaurem Kali ergab nach dem Ansäuern extrahirt 1,68 *g* statt 1,75 *g* Resorcin.

3. Alizarin krystallisirt 0,3105 *g* in Alkali gelöst, angesäuert, extrahirt, ergab als Rückstand 0,301 *g* Alizarin.

4. Als Alizarinschmelze in ähnlicher Art behandelt wurde, ergab die Lösung nach der Extraction keine Spur rückständigen Alizarins. Es ist durchaus nicht nöthig, dass alles Alizarin gelöst ist; auch die flockige Fällung löst sich leicht in dem Aether auf. Die Flüssigkeiten, welche bei der Alizarinpastendarstellung fallen und noch Alizarin, wenn auch in geringer Menge, gelöst enthalten, würden sich durch diese Aetherextraction darauf verarbeiten lassen.

5. Bei Kaffee wurde durch Auskochen des grob zerkleinerten grünen Kaffees, Fällung des Filtrats mit Bleiessig, Entfernen des überschüssigen Bleies durch Schwefelwasserstoff und Extraction des Filtrats 0,408 % Caffeïn erhalten. Bei einem sehr geringen Thee erhielt man in dieser Art 0,814 % Caffeïn.

6. Am interessantesten gestaltete sich der Versuch mit Milch. 50 *cc* einer nicht sehr fetten Milch mit 2 Tropfen Kalilauge alkalisirt, dann extrahirt, klärten sich fast vollständig bis auf Spuren häutiger Zellreste, die unter dem Mikroskop vollkommen frei von Fettkügelchen waren. Es wurden in meinem Apparate 2,593 % Fett erhalten.

Dieselbe Milch auf einem gewogenen Sandfilter verdampft und dann in einem gewöhnlichen Extractionsapparate extrahirt, ergab 2,63 % Fett. Ich glaube, dass es kaum eine bequemere Fettbestimmungsmethode für die Milch geben kann. Wenn für zahlreichere Milchanalysen eine Anzahl gleicher Apparate neben einander aufgestellt werden, kann eine Person leicht 30—40 Fettbestimmungen in einem Tage machen. Der Aetherverlust ist sehr unbedeutend. Ich werde in einiger Zeit auch versuchen aus riechenden Flüssigkeiten, z. B. Rosenwasser und anderen aromatischen Destillaten, vielleicht auch aus Harn nach dem Genuss von Terpentinöl, die riechenden Theilchen zu extrahiren. Ligroin kann natürlich statt des Aethers ebenfalls verwendet werden. Zur Extraction mit Flüssigkeiten, welche, wie Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, schwerer als Wasser sind, ist der Apparat natürlich ungeeignet, doch hoffe ich in Bälde auch hierfür eine geeignete Modification angeben zu können.

Graz, 8. April 1884.

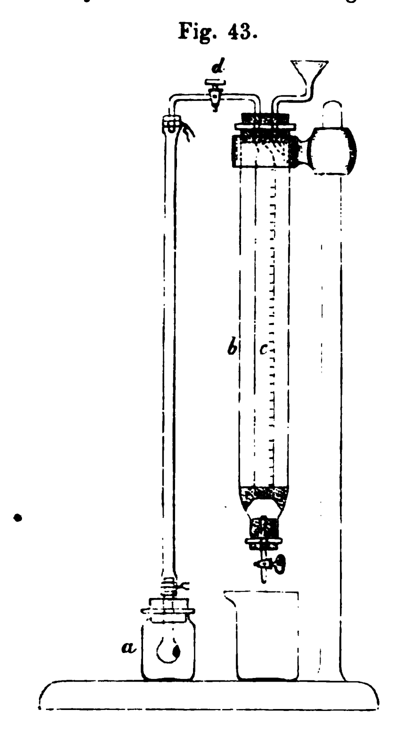
Apparat zur technischen Bestimmung von Kohlensäure und Carbonaten.

Von

Prof. Dr. R. Baur
in Blaubeuren.

Der aus Figur 43 ersichtliche Apparat ist ursprünglich für die Analysen von frischen und gebrauchten Soda- etc. Laugen, wie sie in den Bleichereien so ausgedehnte Anwendungen finden, construirt worden und ermöglicht es jetzt, was vorher aus ganz besonderen Gründen sich dort nicht ausführen liess, dass der Bleicher seinen Verbrauch an Soda, der sonst ohne jedwede rationelle Basis gehandhabt wurde, ganz genau reguliren, d. h. gegen früher ausserordentlich einschränken kann. Der Apparat hat sich aber auch für die technischen Kohlensäurebestimmungen überhaupt so gut bewährt, dass er trotz der Menge von Concurrenten ohne jede Frage der allgemeinsten Verbreitung werth ist. Seine Disposition ist äusserst einfach, die Ausführung der Versuche in Folge der handlichen Einrichtung eine ungemein rasche, sichere und viel fehlerfreiere als bei den anderen Apparaten. a ist das Entwicklungsgefäss mit eigenthümlichem, die Salzsäure aufnehmendem Kugelrohr; es ist durch einen Kautschukschlauch und den Dreiweghahn d mit dem calibrirten Gasmessrohr c verbunden, welches letztere wieder in dem Glasmantel b so untergebracht ist, dass innerhalb dieser beiden Gefässe und je nach Stellung der beiden Hähne eine Sperrflüssigkeit beliebig circuliren kann.

Fig. 43.



Mittelst dieser Herstellung zweier concentrischer Flüssigkeitssäulen erreicht man u. A. Folgendes: beim Nivelliren der inneren und äusseren Flüssigkeit (unter vollständigem hydrostatischem etc. Gleichgewicht) ist

ein ungemein scharfes Ablesen in Folge mehrerer hinter einander liegender Menisken möglich, wie auch die geringste Gasvermehrung sich augenblicklich und deutlich zeigt. Sodann lässt sich durch künstliches Senken der äusseren Flüssigkeit gegenüber der inneren ein luftverdünnter Raum herstellen, welcher recht gut genügt, um (namentlich wenn das Entwicklungsgefäss dabei geschüttelt wird) die in der Entwicklungsflüssigkeit absorbirte Kohlensäure abzusaugen. Es fällt also hier, ohne der Genauigkeit der technischen Analyse irgend welchen Eintrag zu thun, der Absorptionscoëfficient weg. Ferner ist durch die Anwesenheit von Flüssigkeit in dem Glasmantel die Gasmessröhre sehr geringen Temperaturschwankungen unterworfen.

Die detaillirte Beschreibung eines bestimmten Versuches wird bei dem Leserkreise dieser Zeitschrift um so weniger nothwendig sein, als der Apparat, welcher gesetzlich geschützt ist (Nro. 4493) durch die Einfachheit und Uebersichtlichkeit seiner Construction sich gewiss selbst empfiehlt.

Platinfilter.

Von

A. Gawalovski in Brünn.

Vor circa 14 Jahren veröffentlichte Bunsen seinen Vorschlag »Ueber das Auswaschen der Niederschläge« unter Anwendung seiner Saugfilter. *)

Seither ist das Bunsen-Filter Gemeingut aller Laboratorien geworden, denn viele Untersuchungen, als Ermittelungen der unlöslichen Rückstände in Pflanzendecocten, Syrupen etc., dann Holzfaserermittelung in Futterstoffen, sowie Filtration voluminöser Niederschläge u. s. w. waren bis dahin nur unter sehr erschwerenden Umständen durchführbar.

Nun habe ich aber gefunden, dass viele Bestimmungen, wie z. B. die Ermittelung des Schafwollgehaltes in gemischten Gespinnsten und Geweben, der Holzfaser in Futterstoffen, Farbholzextracten etc. sich ungemein vereinfachen, wenn man mein neues Platinfilter anwendet, dessen Beschreibung ich hier kurz folgen lasse.

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. **148**, 269; diese Zeitschrift **8**, 174.

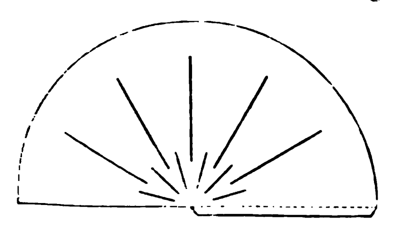
Aus einem halbkreisförmigen Abschnitte eines mittelstarken Platinbleches A (Fig. 44), in welches radial mehrere Längsschlitze eingeschnitten sind, biege ich einen Trichter (Fig. 45), der mit Hülfe des kleinen Randes b an a gelöthet ist, was jeder Goldarbeiter besorgt. Der Gebrauch richtet sich nach dem Zwecke.

Fig. 44.

a b

Fig. 45.

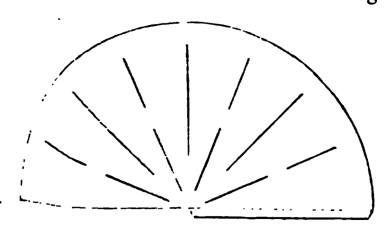
Fig. 46.



Filterfugenanordnung.

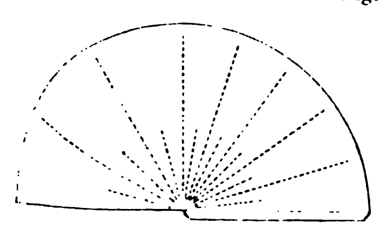
1) Vorherrschend für Holzfaser aus Futterstoffen, Schafwollfaser etc., kurz organische Fasern geeignet.

Fig. 47.



2) Für mineralische, flockige Niederschläge und für feinkörnige organische Niederschläge, als Sedimente aus Decocten etc., geeignet.

Fig. 48.



3) Für sandige und körnige Niederschläge, als Kaliumplatinchlorid, Magnesiumammoniumphosphat, Sand, Kieselguhr (in Dynamit) und sonstige körnige Residuen, geeignet.

Schafwolle filtrirt man einfach direct durch dieses, in einen Glastrichter eingesetzte Platinfilter, mit oder ohne Anwendung einer Saugpumpe.

Dasselbe gilt von Holzfaser, nur dass das erste Filtrat nochmals auf das Platinfilter zurückgebracht wird.

Bei feineren Sedimenten, wie solche z. B. in Farbholzextracten enthalten sind, wird der Platinconus in ein Papierfilter und dieses in einen Bunsen-Conus eingesetzt, sodann unter Druck filtrirt.

In der Regel kann dann das Papierfilter gänzlich entfernt und der Niederschlag nur am Platinfilter gewogen werden. Die Vortheile dieser Vorrichtung liegen auf der Hand: 1) Keine Filterasche, sonach absolut genaue Gewichtsermittlung des Filterrückstandes, 2) directes Wägen sammt Platinfilter.

Die Filteröffnungen in dem Platinbleche (welches vortheilhaft von 0,05 bis 0,07 *mm* Dicke für 5 *cm* Rad. Trichter, und 0,07 bis 0,1 *mm* Dicke für grössere Platintrichter gewählt wird), können je nach der Beschaffenheit des Filterrückstandes verschiedenartig angeordnet werden, wie dies aus den Figuren 46—48 Seite 373 hervorgeht.

Die Verbrennung, recte Veraschung, der Holzfaser, Wolle etc. behufs Aschenabzug, nehme ich vor, indem ich das Platinfilter in eine geräumige Platinschale lege und sonst wie gewöhnlich bei Filterbestimmungen vorgehe.

Nach jedesmaligem Gebrauche muss das Platinfilter, ähnlich wie der Bunsen-Conus, in einer aus Buchsbaum gedrehten Form geglättet werden.

Die Platinschmelze von W. C. Heräus in Hanau bei Frankfurt a. M. hat sich bereit erklärt derartige Filter zu liefern.

Aetherschälchen.

Von

A. Gawalovski in Brünn.

Jene Analytiker, welche häufig Aetherextracte, insbesondere solche von fetten Oelen, als Ergebnisse quantitativer Aetherextractionen abzudunsten haben, werden gewiss zu ihrem Leidwesen nur zu oft die Beobachtung gemacht haben, dass die letzten Reste des aus dem Aether stammenden Wassers — und welcher käufliche Aether enthält dieses nicht? — sowohl auf dem Wasserbade als auch im Luftbade schwer zu entfernen sind. Entweder vermag man die letzten am Boden des

Schälchens haftenden Wassertröpfchen, wenn unter oder bei 100° C. erhitzt wird, gar nicht zum Verdampfen zu bringen, oder aber: man ist gezwungen, über 100° C. zu erhitzen, wodurch wieder die Gefahr wächst, dass auch Antheile des Oeles — je nach dessen Natur — wenn auch in geringem Maasse mit verdampfen; mehr aber noch riscirt man dann, dass die Oelschicht stösst und derart Verspritzungsverluste entstehen.

Diese sämmtlichen Calamitäten habe ich durch Anwendung der diagonal gekerbten Aetherschälchen (Fig. 49 und 50), wie solche von Herrn Fr. Fischer & Röwer in Stützerbach nach meiner Angabe erzeugt werden, behoben.

Fig. 49. Fig. 50.



Ich lasse den Schälchen — welche aus Glas oder Porzellan hergestellt werden können — eine möglichst flache Form, mit allenfalls eingekerbtem Rande geben, und wird der Boden des Schälchens vom Glasbläser resp. Thonmodelldreher derart diagonal, recte diametral, eingekerbt, dass in der Mitte des Schälchens ein kleiner Damm entsteht.

Lässt man die Aetherlösung abdunsten, so sammeln sich die Wassertröpfchen auf den beiderseitigen Sohlen des Schälchens. Lässt man nun, durch Neigen desselben die Oelschicht nach der einen Seite übertreten, so dunstet der Wasserrest in dem derart blossgelegten Theile leichter und schneller ab, ohne dass die Gefahr des »Stossens« eintritt. Vollführt man dieselbe Procedur nachher in umgekehrter Ordnung, so wird es gelingen, in kürzester Zeit das Oel zu entwässern, ohne durch Eingangs erwähnte Uebelstände, als Stossen und Verspritzen etc., einen Verlust zu risciren.

Brünn, 9. April 1884.

Antwort an Herrn Kissling auf seine öffentliche Aufforderung an dieser Stelle.

Zunächst muss ich mein Bedauern aussprechen, dass die Leser dieser Zeitschrift durch eine Angelegenheit die, wie Herr Kissling in seiner Aufforderung selbst zugibt, »»von nicht allgemeinem«« — ich möchte sagen, von persönlichem Interesse des genannten Herrn — ist, belästigt werden und zwar insofern durch meine Schuld, als es mir in Folge meiner sehr angestrengten Amts- und redactionellen Thätigkeit vielfach unmöglich wird selbst Collegen gegenüber bezüglich der sie interessirenden Stellen des Repertoriums beziehentlich der sie interessirenden Fragen, wie mir selbst erwünscht wäre, Auskunft zu ertheilen, während mir Herrn Kissling gegenüber eine diesbezügliche Privatcorrespondenz allerdings fast fern liegen durfte.

Wenn ich nun auch dieser öffentlichen Aufforderung in einer so viel gelesenen Zeitschrift, wie diejenige für analytische Chemie, unter allen Umständen nachgekommen wäre, so thue ich dies in diesem Falle um so lieber, als mir daran liegt hervorzuheben, dass im Repertorium der analytischen Chemie, im Vereinsorgane des Vereines analytischer Chemiker, so lange ich Redacteur desselben bin, den Vereinstendenzen entsprechend, weder die wissenschaftliche Ehre des Herrn Kissling noch die irgend jemandes Anderen angetastet werden wird und glaube ich durch diese Erklärung, wie mit der einfachen Bitte (an die sich für die Formfrage Interessirenden), die erste Arbeit des Herrn Kissling (diese Zeitschrift **20**, 514) zu lesen, sowohl den Eingang wie den Punkt 2 seiner Aufforderung erledigt zu haben, zumal der Begriff von guter Sitte je nach der gesellschaftlichen Stellung eines Jeden verschieden sein wird und deswegen auch eine von Herrn Kissling gewünschte Discussion über Ausdrücke ganz deplacirt wäre.

Ich komme daher schleunigst zu Punkt eins der Aufforderung, welchem allein ein allgemeines Interesse zugesprochen werden kann und erwidere kurz Folgendes:

Herr Kissling beschwert sich über ein Referat im Repertorium für analytische Chemie 1883, Seite 157, in welchem sein Name erwähnt und die sogenannte Kissling'sche Methode kurz besprochen wird und stellt deswegen an mich, als den Redacteur der genannten Zeitschrift, die Forderung:

»»ihm den exacten Nachweis zu liefern, dass der von ihm in

dieser Zeitschrift publicirten und ausführlich begründeten Methode der Nicotinbestimmung im Wesentlichen — ein seit mehreren Jahren in den Handelslaboratorien gebräuchliches Verfahren — zu Grunde liege.««

Nun wohl! Ich habe zu einer Zeit, wo mir der Name des Herrn Kissling noch ganz unbekannt war und circa $1^1/_2$ Jahr vor seiner Publication in dieser Zeitschrift **21**, 76 bereits die genaueste Kenntniss derselben Methode gehabt.

Allein nicht, wie er fälschlich angibt, durch den Vorstand des Laboratoriums, in welchem er als Assistent seine Versuche ausgeführt, sondern unter anderem auch durch mehrere aus dem Monat Juni 1880 datirende Analysen, worin sich sämmtliche Angaben der sogenannten Kissling'schen Methode ausführlich beschrieben finden. Es mag hier eine wörtliche Abschrift der charakteristischen Erläuterung einer dieser Analysen eine Stelle finden.

»Die Bestimmung des Nicotins geschah in folgender Weise: Die grob zerkleinerten Cigarren wurden bei 58—62° 3 Stunden lang getrocknet und mit Pistill und Sieb hierauf zu einem ziemlich gleichmässigen Pulver verarbeitet. Abgewogene Mengen dieses Pulvers wurden mit je 10 *cc* einer wässrig-alkoholischen Natronlösung (80 *cc* Wasser, 120 *cc* Alkohol, 12 *g* Natriumhydroxyd) imprägnirt und in einer Extractionsröhre am Rückflusskühler 3 Stunden mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung wurde der Aether aus dem Wasserbade vorsichtig abdestillirt und aus dem Rückstand nach dem Versetzen desselben mit Kalilauge das Nicotin durch Wasserdampf abgetrieben und im Destillat mit halbnormaler Schwefelsäure und halbnormaler Barytlösung titrirt.«

Würzburg, Juni 1880. gez. Dr. R. F.

Eine fast gleichlautende Beschreibung ist mit Dr. D. unterzeichnet. Ich glaube, dass die Beschreibung an Deutlichkeit nichts zu wünschen übrig lässt. Viel später, nachdem ich dieselbe Methode bereits an einer andern Stelle, in einem Fabriklaboratorium, angewandt gefunden hatte, habe ich gelegentlich eines Besuchs in Bremen eine sogenannte Kissling'sche Destillation mit Wasserdampf gesehen, brauche aber hier nicht besonders hinzuzufügen, dass eine solche Destillation für einen in der Technik und Analyse erfahrenen Chemiker im Hinblick auf die vielfache Verwendung des Wasserdampfs in grossen Fabrikslaboratorien absolut nichts Neues enthält.

Ebenso wie übrigens das Repertorium die Arbeiten von Herrn Kissling in unpartheiischem Tone besprach, wenn es auch in ihnen etwas Neues nicht zu finden vermochte, so hat es auch dem wirklich Neuen, was in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Tabakuntersuchung geleistet wurde, die nöthige Beachtung geschenkt; dazu gehört aber vor Allem der exacte Nachweis von der leichten Zersetzbarkeit des Nicotins im Wasserdampf und das Verdienst auf die Unmöglichkeit der Destillation von Nicotinlösungen im Wasserdampfstrom ohne deren Zerstörung aufmerksam gemacht zu haben. Es muss deshalb jede exacte Methode darauf bedacht sein, alle durch diese Thatsachen bedingten Fehler auszuschliessen. Das kann aber nur dadurch geschehen, wie von mir wiederholt nachgewiesen, dass man 1) im Wasserstoffstrom destillirt, 2) das unzersetzte Destillat nach der Neutralisation eindampft und mit absolutem Alkohol aufnimmt. Wer auch nur ganz oberflächlich meine Ausführungen gelesen, hat erkennen müssen, dass die Gegenwart von Ammoniak (bislang ist dasselbe in meinem stark alkoholischen Auszug nicht nachgewiesen worden) gar keinen Einfluss auf das Resultat der Analyse hat; denn mein Destillat wird auf Nicotin und Ammoniak stets untersucht. Doch satis superque.

Der Redacteur des Repertoriums der analytischen Chemie.
Dr. J. Skalweit.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Zur Bestimmung des Arsens.

Von

Carl Holthof.

Auch dem in analytischen Arbeiten durchaus geübten Chemiker, ohne Zweifel aber dem in gewerblichen und Handelslaboratorien durchgehends mit dringlichen Arbeiten überhäuften Berufsanalytiker, sind Scheidungen und Bestimmungen des Arsens meist wohl wenig befriedigende Arbeiten. Die Flüchtigkeit des Chlorarsens, die Schwierigkeit Arsensäure enthaltende Lösungen mit Schwefelwasserstoff völlig auszufällen, die umständliche, zeitraubende Ausführung früherer Methoden

bei der fast stets nöthigen Trennung vom Antimon, die Fehlerquellen, welche diese Trennung, besonders aber die meist übliche Bestimmung als arsensaure Ammon-Magnesia, einschliessen, erheischen zur Erzielung eines sicheren Resultates viel Uebung, Geduld und Aufmerksamkeit.

Zwar kann man nach Levol,*) H. Rose,*) Wittstein**) und Puller***) die gefällte arsensaure Ammon-Magnesia ohne Benutzung eines gewogenen Filters und mit Wegfall des langwierigen und peinlichen Trocknens bei 103° wägen, indem man sie durch vorsichtiges Erhitzen und Glühen in Magnesiumpyroarseniat verwandelt und die Bestimmung so sicherer und schneller ausführt; doch ist erst mit Bunsen's Arbeit »zur Trennung des Antimons von Arsenik« †) dem praktischen Analytiker eine gute und schnelle Trennungsmethode vom Antimon, sowie auch eine genaue Bestimmungsweise des Arsens an die Hand gegeben und dadurch eine wesentliche Beschleunigung des Resultates ermöglicht worden.

Dennoch bleibt wohl die Ausfällung und Bestimmung des Arsens als Pentasulfid kaum eine sehr fördernde, leicht ausführbare oder angenehme Arbeit. Ich stellte mir daher bei erster Kenntnissnahme obiger Publication von Bunsen im Auszug in dieser Zeitschrift schon die Frage, ob sich die Bestimmung des Arsens in der vom Antimonpentasulfid abfiltrirten schwefelwasserstofffreien Lösung nicht sehr einfach nach der von Mohr††) vorgeschlagenen, aber von ihm leider später wieder vernachlässigten Methode der volumetrischen Bestimmung der arsenigen Säure mit Jod in schwach alkalischer Lösung ausführen liesse. Schon vor langen Jahren hatte ich auf Grund befriedigender Belege und der als unumstösslich erachteten Fähigkeit grosser Mengen schwefliger Säure, Arsensäure völlig zu arseniger Säure zu reduciren, dies Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Arsen benutzt. Ich hatte den mit Schwefel gemengten Schwefelarsenniederschlag in einer Porzellanschale vorsichtig und gänzlich mit Salpetersäure oxydirt, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure die Salpetersäure auf dem Wasserbad verjagt und die schwach schwefelsaure Lösung in einem bedeckten Becherglase

*) H. Rose, Handbuch der analyt. Chemie 6. Aufl. II. S. 390.

) Diese Zeitschrift **2, 19.

***) Diese Zeitschrift **10**, 62.

†) Liebig's Annal. d. Chemie **192**, 305; diese Zeitschrift **18**, 264.

††) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 3. Aufl. S. 275. — Fresenius, quantitat. Analyse 6. Aufl. Bd. I p. 373.

mit etwa $^1/_3$ Liter wässriger schwefliger Säure gekocht, bis etwa $^1/_3$ verdampft war, die Flüssigkeit dann nochmals mit einer Lösung von schwefliger Säure bis zum früheren Volum aufgefüllt, darauf auf $^1/_3$ eingedampft, nach dem Erkalten unter Zuhülfenahme eines Stückchens Lackmuspapier mit kohlensaurem Natron neutralisirt und dann mit einem constanten Volum von gelöstem doppeltkohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzt. Diese Lösung titrirte ich hierauf nach Zusatz von Stärke mit Jodlösung von bestimmtem Gehalt und fand trotz dieser Reihe von Manipulationen die Resultate in viel kürzerer Frist und mit weit weniger positivem Aufwand an Arbeitszeit und Aufmerksamkeit, als durch das übliche Fällen mit Magnesiamischung und Wägen des Niederschlages auf gewogenem Filter nach Trocknen bei 103°. Vor Allem schien mir dies Verfahren beruhigender gegenüber den Fehlerquellen, welche aus der Löslichkeit der arsensauren Ammon-Magnesia in der Lösung, aus welcher sie gefällt wurde, wie in der Waschflüssigkeit, ferner aus ihrer Eigenschaft Magnesia mit niederzureissen. entspringen, gegenüber dem Aufenthalte und der peinlichen Arbeit beim Aufbringen dieses Niederschlags auf's Filter und beim Trocknen des Filters allein und mit dem Niederschlag bei beregter Temperatur.

Die Gefälligkeit des Herrn Geh. Hofrathes Prof. Dr. R. Fresenius gab mir während mir gewordener unfreiwilliger Musse im verflossenen Jahre Gelegenheit, im chemischen Laboratorium desselben der Frage näher zu treten, ob die Bestimmung des Arsens nach diesem Verfahren auch bei grösseren Mengen und in der stark salzsauren Lösung von Arsensäure, wie solche nach der Bunsen'schen Trennungsweise resultirt, möglich sei.

Bei Beginn dieser Arbeit hielt ich, nach vorhandenen Angaben,*) die vollständige Reducirbarkeit der Arsensäure mit schwefliger Säure zu arseniger Säure für feststehend, wenn ich mir aus analogen Erscheinungen auch sagen musste, dass die Reduction der letzten Antheile Arsensäure Schwierigkeiten bieten würde, wie zum Beispiel ja auch die letzten Mengen Eisenoxyd sich der Einwirkung des Zinks, Zinnchlorürs und der schwefligen Säure ziemlich hartnäckig entziehen. Daher hatte ich schon früher grosse Mengen schwefliger Säure angewandt und jetzt von vorne herein darauf geachtet, die Einwirkung durch längeres Er-

*) Vergleiche namentlich die Mittheilung von Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. 30, 224.

hitzen vor dem Kochen zu unterstützen, wobei für ein genügendes Flüssigkeitsvolum Sorge getragen wurde, damit nicht vor der energischen Einwirkung beim Kochen zu viel schweflige Säure unbenutzt weggehe.

Da die überschüssige schweflige Säure, wie mir Versuche zeigten, sowohl durch andauerndes Durchsaugen eines prasselnden Luftstromes, besonders in der Wärme, als auch beim Einkochen der Lösung auf ein Drittel — bei Gegenwart einer Spirale von Platindraht, welche das Kochen von vielen Punkten aus, also schnellere Deplacirung des Schwefligsäuregases ermöglichte, auch beim Einkochen auf die Hälfte — völlig entfernt wurde, so dass die Controllösungen, erkaltet und mit Stärke versetzt, sofort durch Jodlösung gebläut wurden, so blieben mir zur Benutzung der Mohr'schen Methode zwei Wege, entweder vor oder nach geschehener Reduction die Salzsäure zu neutralisiren, oder dieselbe durch Verdampfen zu entfernen und dann zu reduciren.

Da bei Benutzung des ersten Weges der erste Fall mir das Bedenken erregte, ob bei Anwesenheit der beim Neutralisiren enstehenden grösseren Mengen Chloralkalien die Einwirkung der schwefligen Säure nicht gestört würde, versuchte ich ihn nicht, obwohl die Gefahr einer Verflüchtigung von Chlorarsen kaum denkbar war, weil solches in der neutralisirten Lösung sich nicht wohl bilden konnte.

Zu einer ersten Versuchsreihe löste ich nunmehr zunächst 1,8140 *g* reiner arseniger Säure in einer kleinen Menge mit Alkohol gereinigten Kalihydrats, machte die Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure vorsichtig eben schwach sauer und brachte sie bei Normaltemperatur auf 500 *cc*.

Bei derselben Temperatur wurden je 50 *cc*, entsprechend 0,1814 *g* arseniger Säure oder 0,1374 *g* metallischen Arsens, zu den folgenden Versuchen entnommen.

1) Zweimal je 50 *cc* verdünnt, mit Natronbicarbonatlösung und Stärke versetzt, erforderten je 39,7 *cc* einer gegebenen Lösung von reinem Jod in reinem Jodkalium bis zur Bläuung. Jeder Cubikcentimeter dieser Jodlösung entsprach daher 4,569 *mg* $As_2\Theta_3$ oder 3,361 *mg* As.

Weitere 50 *cc* obiger Arsenigsäurelösung wurden in einem grösseren bedeckten Becherglase mit 150 *cc* Chlorwasser und einigen Grammen reinen Kalihydrats versetzt, erwärmt, mit verdünnter Salzsäure eben übersättigt und vorsichtig erhitzt, bis die sehr starke Chlorentwickelung nur eben mehr deutlich zu bemerken war. Die Lösung wurde darauf in eine Kochflasche gebracht, mit 200 *cc* starker wässeriger schwefliger

Säure versetzt und die stark $^1/_2$ Liter betragende Flüssigkeit 4 Stunden hindurch, erst auf dem Wasserbade, dann auf Asbestpappe, nahe zum Kochen erhitzt. Während dieser Zeit wurde der Hals der Kochflasche mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen gehalten, durch dessen eine Bohrung eine Gaseinleitungsröhre bis auf den Boden des Gefässes ging, während durch die andere Bohrung eine ziemlich weite, unter dem Stopfen schräg abgeschnittene Kugelröhre führte. Diese war über dem Stopfen schräg seitwärts, dann aufwärts, hiernach rechtwinkelig gebogen und trug in dem aufwärts steigenden längeren Theil eine ziemlich geräumige Kugel. In dieser Röhre mussten sich fortgerissene Flüssigkeitstheile absetzen und verdunstete Mengen theilweise condensiren, welche dann in die Kochflasche zurücktropften.

Hiernach wurde die Gaseinleitungsröhre mit einem ziemlich weiten, Baumwolle enthaltenden Chlorcalciumrohre, die Kugelröhre mit der Wasserluftpumpe verbunden und dann durch die Flüssigkeit in der Kochflasche ein starker, prasselnder Luftstrom gesaugt, erst $^3/_4$ Stunden lang während fortdauernden Erhitzens, dann bis zum völligen Erkalten. Zwischen der erhitzten Kochflasche und der Wasserluftpumpe war indessen ein geräumiger Kolben behufs Condensation mit übergehender Dämpfe eingeschaltet, welcher nun durch eine als Waschflasche vorgerichtete kleine Kochflasche ersetzt wurde, die zur grösseren Hälfte mit verdünnter Stärkelösung, durch Jod deutlich gebläut, gefüllt war. Als nach $^1/_4$ stündigem weiterem Durchsaugen von Luft diese Lösung entfärbt war, wurde diese Waschflasche wieder durch den Condensationskolben ersetzt, unter Durchjagen von Luft wieder erhitzt und bei fortdauerndem Luftstrom erkalten gelassen, darauf das Kochfläschchen mit Jodstärke wieder eingeschaltet und diese Operation wiederholt bis die Jodstärke sich nach halbstündigem Durchleiten nicht mehr deutlich entfärbte. Controlversuche mit einer sehr verdünnten Lösung reiner schwefliger Säure hatten mir gezeigt, dass dann kein Rückhalt an schwefliger Säure in der Lösung bleibt, welcher nach Zusatz von Stärke einen messbaren Theil Jodlösung zur Bläuung erforderte.

Eine Prüfung der geringen Menge im Condensationskolben angesammelter Flüssigkeit auf verflüchtigtes Arsenchlorür mit Schwefelwasserstoffwasser gab absolut keine Reaction.

Die so von schwefliger Säure befreite Lösung wurde nun auf 1000 *cc* gebracht und 500 *cc* derselben einer erneuten Behandlung mit einer Lösung schwefliger Säure unterzogen. Die anderen 500 *cc* der Lösung

wurden mit reinem kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Bicarbonatlösung und Stärke versetzt und mit Jod blau titrirt. Sie erforderten 19,9 *cc*. Nachdem die andere Hälfte dieser Arsenlösung wie oben mit Luft von schwefliger Säure befreit und die Entfernung auf's Sorgfältigste constatirt war, wurde die freie Salzsäure darin wieder mit kohlensaurem Natron neutralisirt und wie oben titrirt — es wurden 19,9 *cc* Jodlösung gebraucht.

Diese 50 *cc* Arsenigsäurelösung erforderten also 39,8 *cc* statt 39,7 *cc*; ein deutliches Plus, das sich wohl auf die Maskirung der Stärkereaction durch die grossen Mengen Chlornatrium in der Flüssigkeit zurückführen lässt. — In Zahlen ausgedrückt wurde angewandt

0,1814 *g* $As_2\Theta_3$ (0,1374 *g* As)

und wurden erhalten 0,18184 *g* « (0,13776 *g* «)

oder statt 100,00 Theilen 100,25 Theile.

Wenn nun dieser Versuch auch ein befriedigend genaues Resultat ergab, so zeigte sich das angewandte Verfahren doch immer noch zu weitschweifig um praktisch empfehlenswerth zu sein.

Gestützt auf frühere Beobachtungen, dass starke Salzsäure, auch beim Siedepunkt, Arsensäure bei Gegenwart von Chlor nicht zu reduciren und Arsenchlorür zu bilden vermag, dass arsenhaltige Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,10, nach einem Zusatz von chlorsaurem Kali, noch arsenfrei abdestillirt, auch wenn dieselbe längere Zeit ohne erneuten Zusatz von chlorsaurem Kali gekocht war, versuchte ich die **Mohr**'sche Methode nach Verdampfen der verdünnten Salzsäure zu benutzen und zwar, wie folgende Versuchsreihen zeigen, schliesslich mit bestem Erfolg.

Ich erwähne hier ausdrücklich, dass bei denselben stets darauf geachtet wurde, die Titration mit Jodlösung bei annähernd gleichem Flüssigkeitsvolum von etwa $^1/_3$ Liter, demselben Zusatz von klarer Stärkelösung und einem constanten Ueberschuss von circa 40 *cc* einer concentrirten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron vorzunehmen.

Die Stärkelösung kochte ich nach der Bereitung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure nochmals eben auf und konnte damit nach einer Woche die Jodreaction mit derselben Schärfe und Klarheit hervorrufen, wie mit frisch bereiteter Lösung. Dieselbe muss thunlichst klar benutzt, eventuell filtrirt werden und soll nicht länger als obige Zeit dienen. Das benutzte käufliche Pulver von Natronbicarbonat wurde durch Ausschütteln mit kaltem Wasser und Waschen auf dem Trichter

unter Absaugen erst von Monocarbonat befreit. Die Messgefässe waren selbstredend auf Uebereinstimmung geprüft und benutzte ich bei den Titrationen eine Hahnbürette, welche seiner Zeit von Dr. Geissler in Bonn für seinen Freund, Dr. Carl Bischof hier, angefertigt war, die ich der Gefälligkeit dieses Herrn verdankte.

I. Es wurden zunächst 50 *cc* der Versuchslösung von arseniger Säure mit 10 *g* kohlensaurem Natron und 150 *cc* Chlorwasser versetzt, mit Salzsäure vorsichtig übersättigt und nach Zusatz von weiteren 100 *cc* schwach rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,125) in der Porzellanschale auf dem Wasserbad zur völligen Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit viel wässriger schwefliger Säure aufgenommen und wie oben angegeben im Becherglase gekocht. Die beschriebene Arsenlösung erforderte bei der Titration 38,0 *cc* Jodlösung statt 39,7 *cc*, ergab somit nur 0,1736 *g* $As_2\Theta_3$ statt angewandter 0,1814 *g* $As_2\Theta_3$, also einen Verlust von 4 % des Ganzen.

II. Da derselbe möglicher Weise von Arbeitsfehlern herrühren konnte, wurde der Versuch mit neuen 50 *cc* Versuchslösung wiederholt, jedoch unter Zusatz von etwa 1 *g* chlorsaurem Kali vor dem Eindampfen der Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit. Die Titration erforderte 39,1 *cc* Jodlösung, statt 39,7 *cc*, ergab 0,1786 *g* $As_2\Theta_3$ statt 0,1814 *g*, also ein befriedigenderes Resultat.

Um von allenfallsigen Verunreinigungen der Versuchslösung unabhängig zu sein, löste ich auf's Neue 1,3295 *g* $As_2\Theta_3$ durch andauerndes Erwärmen in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron auf, brachte die erkaltete Flüssigkeit auf 500 *cc* und fand beim Titriren (nach Neutralisiren des kohlensauren Natrons) 50 *cc* dieser neuen Versuchslösung, entsprechend 39,1 *cc* einer neuen Jodlösung. Jeder Cubikcentimeter dieser Jodlösung entsprach also 3,4003 *mg* $As_2\Theta_3$ oder 2,5758 *mg* As.

III. Es wurden nun 50 *cc* dieser Versuchslösung in einer geräumigen Porzellanschale mit 200 *cc* Chlorwasser versetzt, mit Salzsäure neutralisirt und nach Zusatz von 1 *g* chlorsaurem Kali und 100 *cc* Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit 200 *cc* wässriger schwefliger Säure und eben so viel destillirtem Wasser aufgenommen und in einem Becherglase auf Asbestpappe nahe zum Kochen erhitzt, $^1/_2$ Stunde nahe dem Siedepunkt gehalten, auf $^2/_3$ eingekocht, wieder mit etwa 100 *cc* schwefliger Säure versetzt und unter Einwerfen eines langen, spiralförmig gewundenen Platindrahtes

auf die Hälfte eingekocht. Bei der Titration wurden 38,9 *cc* Jodlösung verbraucht, statt 39,1 *cc*, welche 0,1323 *g* $As_2Θ_3$ statt 0,1330 *g* $As_2Θ_3$ entsprachen; der Versuch hatte also ein sehr befriedigendes Resultat ergeben.

IV. Er wurde nun mit dem Unterschied wiederholt, dass statt 200 *cc* Chlorwasser 150 *cc* destillirtes Wasser mit 50 *cc* Versuchslösung, 1 *g* chlorsaurem Kali und 100 *cc* Salzsäure eingedampft wurden und als die Flüssigkeit auf dem Wasserbad halb verdunstet war, derselben unter Umrühren eine kleine Menge gelösten chlorsauren Kalis zugesetzt wurde. Nachdem wie oben mit schwefliger Säure reducirt war, erforderte die Titration 39,1 *cc* Jodlösung und ergab also dieselbe Menge As_2O_3, als angewandt gewesen.

V. Ein weiterer gleicher Versuch ergab beim Austitriren nur einen Verbrauch von 38,7 *cc* der Jodlösung. — Da die Bläuung der Flüssigkeit nachher wieder verschwand, schien dieselbe durch eine kleine Menge hineingerathenen Eisenoxyds oder von Erdalkalien verunreinigt, welche, ein Aequivalent von arseniger Säure bindend, diese kleine Menge dem Einfluss des Jods entzog. Der Versuch war also unbrauchbar, zeigt aber dass, wie ich hier ausdrücklich hervorheben muss, bei dieser Bestimmungsmethode alle Sorgfalt auf Reinheit der Reagentien, besonders des destillirten Wassers zu legen ist, was bei Titrirversuchen bekannter Weise nicht allgemein geschieht.

Da diese zweite Versuchslösung zu anderen Zwecken benutzt war, löste ich wieder eine neue Menge arseniger Säure, 2,9888 *g*, und zwar in wenig gereinigtem Kali, verdünnte, übersättigte vorsichtig mit Schwefelsäure, machte die Flüssigkeit mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron deutlich alkalisch und brachte sie auf 1000 *cc*. 50 *cc* dieser Versuchslösung, enthaltend 0,1494 *g* As_2O_3 oder 0,1132 *g* As, erforderten bei der Titration 37,9 *cc* einer anderen Jodlösung; jeder Cubikcentimeter dieser Jodlösung entsprach daher 3,943 *mg* $As_2Θ_3$ oder 2,9872 *mg* As.

VI. In einer weiten Porzellanschale wurden 50 *cc* dieser Lösung stark verdünnt, mit 1 *g* chlorsaurem Kali und 100 *cc* Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade verdampft. Als die Flüssigkeit auf etwa 150 *cc* eingedampft war, wurde eine kleine Menge Chlorwasser zugemischt, ebenso als dieselbe auf 50 *cc* und als sie auf 20 *cc* eingeengt war. Nach gleichem Behandlen des Rückstandes mit Schwefligsäurelösung, wie bei obigen Versuchen, erforderte die Titration genau 37,9 *cc* Jodlösung, ergab also genau denselben Gehalt an arseniger Säure, als angewandt war.

VII. Es wurden nun neue 50 *cc* obiger Versuchslösung, genau wie oben beschickt, ohne Zusatz von Chlorwasser, doch mit sorgfältigster Abhaltung des Staubes, zur Trockne gebracht, wie vorher mit Schwefligsäurelösung behandelt und mit Jod titrirt und auch diesmal genau 37,9 *cc* Jodlösung verbraucht.

Dies Resultat zeigt, dass ein Zusatz von Chlorwasser beim Eindampfen nicht nöthig ist, um Verlusten vorzubeugen. Ein mit diesem Versuch parallel vorgenommener gleicher Versuch VIII, bei dem in Allem genau gleich verfahren war, bei dem aber die Arbeit unterbrochen und auf Abhalten des Staubes keine Sorfalt verwandt war, ergab beim Titriren nur einen Verbrauch von 37,4 *cc* statt 37,9 *cc*, also nur 0,1475 *g* $As_2\Theta_3$ statt 0,1494 *g*, somit einen merklichen Verlust.

Offenbar hatte nicht der Einfluss der Salzsäure auf die Arsensäurelösung, die Bildung von flüchtigem Chlorarsen beim Eindampfen, Anlass zu früher gehabten Verlusten gegeben, sondern diese schienen — so weit eine unvollständige Reduction von Arsensäure durch Schwefligsäurelösung ausgeschlossen blieb — durch reducirende Einwirkung organischer Substanzen im Staube, während des Eindampfens, beim Austitriren wohl auch durch im Staube vorhandene kleine Oxydmengen etc. bewirkt, welche, kleine äquivalente Mengen arsenige Säure bindend, diese der Einwirkung des Jods entziehen.

Zum Belege dessen wurden nun weitere je 50 *cc* Versuchslösung von arseniger Säure in zwei Parallelversuchen, unter sorgfältiger Vermeidung von Verlusten durch Verspritzen, mit 1 *g* chlorsaurem Kali auf dem Wasserbade im Freien eingedampft, bei dem einen Versuch IX waren 50 *cc* Salzsäure von 1,125 spec. Gew. zugesetzt und ohne sorgfältige Abhaltung des Staubes zur Trockne gedampft, bei dem anderen Versuch X 50 *cc* rauchende Salzsäure (spec. Gew. 1,17) zugesetzt und unter bestthunlicher Abhaltung von Staub zur Trockne verdampft; inzwischen wurden, als die Flüssigkeiten zum grössten Theil verdampft waren, bei jedem Versuch nochmals 50 *cc* Salzsäure (spec. Gew. 1,12) zugegeben. Beide Rückstände wurden gleich mit schwefliger Säure wie bisher behandelt und zeigte die Titration bei ersterem Versuch 37,7 *cc*, bei zweitem Versuch 37,85 *cc* verbrauchte Jodlösung, statt erforderlicher 37,9 *cc*.

Wiewohl aus den angeführten Versuchen die Anwendbarkeit der Methode zur Arsenbestimmung nach der Trennung vom Antimon bei Benutzung des Bunsen'schen Verfahrens und die Möglichkeit Arsensäure mit Salzsäure ohne Verluste einzudampfen und dieselbe mit schwefliger Säure völlig zu reduciren erhellt, schien mir später eine gründliche

Wiederholung meiner Versuche geboten; besonders in Anbetracht der Widersprüche, welche obige Ergebnisse mit den Resultaten Bunsen's in Bezug auf das Reductionsvermögen der schwefligen Säure gegenüber der Arsensäure bieten.

Hierbei wählte ich eine Arsensäurelösung von bekanntem Gehalt zum Ausgangspunkt.

2,5523 *g* reiner arseniger Säure wurden in einem geräumigen, langhalsigen Kolben mit 100 *cc* reiner Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und etwa 25 *cc* derselben von 1,40 specifischem Gewicht bei schräg liegendem Halse vorsichtig erwärmt. Als die Reaction nachliess, wurden weitere 25 *cc* concentrirter Säure zugegeben, allmählich zum Kochen erhitzt und vorsichtig im Sieden gehalten bis die Lösung ganz hell geworden war und gleichmässig kochte. Dieselbe wurde dann in eine geräumige Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbad bis auf einige Tropfen verdampft. Zu diesen wurden bei bedeckter Schale nochmals 10 *cc* starker Salpetersäure gegeben und, als keine Reaction mehr sichtbar war, durch längeres Belassen auf dem Wasserbade die freie Salpetersäure verjagt, etwa 30 *cc* stark verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) zugesetzt und auf dem kochenden Wasserbad belassen, bis auch nach längerer Zeit keine Volumverminderung mehr bemerkbar war.

Der Rückstand wurde dann auf 1000 *cc* verdünnt und sofort bei derselben Temperatur zu unten folgenden Versuchen je 50 *cc* abpipettirt.

Zur augenscheinlichen Constatirung der nach so sorgfältiger Oxydation eigentlich selbstverständlichen Thatsache, dass alle zu dieser Versuchslösung angewandte arsenige Säure auch wirklich in Arsensäure verwandelt war, wurden 50 *cc* derselben direct mit Natronbicarbonatlösung und Stärke versetzt, verdünnt und vorsichtig Jodlösung zugetröpfelt. Nach Zusatz jener sehr kleinen, deutlich nicht messbaren Menge, welche bei derselben Verdünnung demselben Volum einer Bicarbonatlösung zugesetzt werden musste, um die blos physikalische Erscheinung einer sehr geringen Maskirung der Stärkereaction durch diese Salzlösung zu überwinden,*) wurde die Flüssigkeit sofort deutlich und dauernd gebläut — im Ganzen nach Zusatz dreier kleiner Tröpfchen Jodlösung. Arsenige Säure war also, wie vorauszusehen, nicht mehr in der Versuchslösung; jedenfalls nicht in messbarer Menge.

---

*) Eine solche Verzögerung des Eintretens der Jodstärkereaction ist für das hier in kleinen Mengen ja auch vorhandene schwefelsaure Natron bereits von F. Goppelsroeder constatirt worden. Vergl. Poggendorff's Annalen **119**, 57; diese Zeitschrift **2**, 398.

Zugleich wurden 1,1200 *g* derselben gepulverten arsenigen Säure (aus demselben Röhrchen gewogen) in einem bedeckten Becherglase mit Natronbicarbonatlösung erwärmt und nach längerem Digeriren, auch nachdem keine arsenige Säure mehr sichtbar war, bei oben benutzter Temperatur von 21° C. auf 500 *cc* verdünnt.

50 *cc* dieser Arsenigsäurelösung, enthaltend 0,1120 *g* As_2O_3, mit einer inzwischen angefertigten Jodlösung, von etwa 10 *g* Jod im Liter, titrirt, erforderten 28,15 *cc* dieser Jodlösung; jeder Cubikcentimeter derselben entsprach also 3,979 *mg* As_2O_3.

Waren nun die früheren Versuche richtig, wonach Arsensäure beim Eindampfen mit Salzsäure nicht in flüchtiges Chlorarsen verwandelt wird, sich auch keine messbaren Antheile der Reduction zu arseniger Säure beim andauernden Behandeln mit viel verdünnter Schwefligsäurelösung entziehen, so mussten 50 *cc* obiger Arsensäurelösung, enthaltend 0,1276 *g* oxydirter arseniger Säure, nach der Reduction mit obiger Jodlösung titrirt, $28,15 \times \frac{1276}{1120}$ *cc* = 32,06 *cc* erfordern.

Folgende Versuche wurden nun mit obiger Lösung von Arsensäure angestellt.

a) 50 *cc* wurden auf 200 *cc* verdünnt und mit 150 *cc* wässriger schwefliger Säure versetzt, erhitzt und auf einer mit Asbestpapier bedeckten Eisenplatte in bedecktem Becherglase 2 Stunden erst nahe zum Sieden erhitzt, zuletzt in schwachem Kochen gehalten; darauf wurden wieder 100 *cc* Schwefligsäurelösung zugegeben und nach Einklemmen eines zum Häkchen gebogenen, auf beiden Enden abgeschmolzenen Glasstäbchens bei gelüftetem Deckglase und eingeworfener Platinspirale auf stark die Hälfte der Flüssigkeit eingekocht. Nach dem Erkalten titrirt, wurden 32,0 *cc* Jodlösung erfordert.

b) 50 *cc* wurden mit 100 *cc* Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,13 in der Porzellanschale auf dem Wasserbad eingedampft, wie oben mit schwefliger Säure behandelt und titrirt. Es wurden 31,9 *cc* Jodlösung erfordert.

c) 50 *cc* genau ebenso behandelt, jedoch nach dem Eindampfen, behufs vollständigster Entfernung jeder Salzsäurespur, nochmals mit etwas Wasser versetzt und wieder eingedampft, erforderten 32,0 *cc* Jodlösung.

d) 50 *cc*, wie c) behandelt, erforderten 32,05 *cc* Jodlösung.

Es wurden daher statt angewandter 0,1276 *g* arseniger Säure erhalten bei Versuch a) 0,1274 *g* arsenige Säure

« b) 0,1270 « « «

bei Versuch c) 0,1274 *g* arsenige Säure
« d) 0,1276 « « «
im Mittel 0,1274 « « «

ein Resultat, wie es durch Bestimmungen, welche mit Messinstrumenten gemacht sind, wohl nicht genauer zu erzielen ist.

Dasselbe zeigt, dass

weder eine deutlich bestimmbare Menge Arsensäure beim Eindampfen mit reiner Salzsäure auf dem Wasserbade in Arsenchlorür verwandelt wird,

noch eine deutlich bestimmbare Menge Arsensäure sich bei passender Einwirkung von schwefliger Säure der Reduction zu arseniger Säure entzieht.

Es bedarf übrigens die Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure mit schwefliger Säure nicht absolut der Siedehitze, noch sehr lange andauernder Einwirkung in einer dieser nahen Temperatur, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

e) Als 50 *cc* der Versuchslösung von Arsensäure in der Kochflasche mit 100 *cc* Schwefligsäurelösung und 200 *cc* destillirtem Wasser verdünnt, während 4 Stunden erst auf dem Wasserbade, dann auf der Asbestpappe nahe zum Sieden erhitzt, darauf unter oben (Seite 382) beschriebenen Vorsichtsmaassregeln die überschüssige schweflige Säure verdrängt wurde, erforderte die Titration 32,1 *cc* Jodlösung statt 32,06.

f) Als 50 *cc* der Versuchslösung mit 150 *cc* der Lösung von schwefliger Säure und 50 *cc* Wasser wie oben behandelt wurden, erforderte die Titration 32,2 *cc* Jodlösung.

Es konnte dieses Plus von 0,14 *cc* auf einen Rückhalt der Lösung an schwefliger Säure deuten. Weil diese, wenn in irgend grösserer Menge vorhanden, die äquivalente Wirkung von nicht zu arseniger Säure reducirter Arsensäure vertretend, die Bestimmungen begreiflicher Weise werthlos machen würde, direct aber nicht wohl nachzuweisen war, so stellte ich besondere Versuche mit je 50 *cc* der Versuchslösung von Arsensäure an, um direct festzustellen, ob nach der Reduction noch Arsensäure vorhanden sei. Dieselben wurden sowohl so ausgeführt, dass nach Reduction mit schwefliger Säure, wie bei e), die überschüssige schweflige Säure mit Luft verdrängt wurde, wie auch, dass der Einfachheit halber, wie oben mit schwefliger Säure, indess nur $3^1/_2$ Stunden, reducirt, der Ueberschuss der schwefligen Säure aber durch Abdunsten der Lösung auf anfangs schwach kochendem Wasserbade entfernt

wurde. Die Flüssigkeiten wurden auf ein kleines Volum verdampft, im Bechergläschen mit Salzsäure, viel überschüssigem Ammoniak und Magnesiamixtur versetzt, gaben aber nach 48 Stunden nicht den kleinsten Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia, obschon das geprüfte Volum nur je 60 *cc* betrug. War daher Arsensäure noch vorhanden, so war ihre Menge so gering, dass ihr Aequivalent als arsenige Säure ohne messbare Einwirkung beim Titriren bleiben musste, konnte also auch nicht in messbarer Menge durch schweflige Säure ersetzt sein. Es ist daher das bei Versuch f gefundene Plus offenbar auf einen Arbeitsfehler zurückzuführen, wie er bei Anwendung von Messbüretten stets vorkommen kann und bei sehr genauen Arbeiten durch Benutzung der Gewichtsbürette zu vermeiden wäre.

Da das Eindampfen der salzsäurehaltigen Flüssigkeiten, das Kochen mit schwefliger Säure und die folgende Titration innerhalb eines Arbeitstages bequem durchzuführen ist, sämmtliche Manipulationen aber nur einen sehr geringen Aufwand an Arbeitszeit erfordern, die Resultate dagegen durchaus genau sind, dürfte sich die Titration des Arsens nach obigem Verfahren nicht nur für technische, sondern selbst für wissenschaftliche Bestimmungen empfehlen.

Wiesbaden, im April 1884.

Beschlüsse der von dem Kaiserlichen Gesundheitsamte einberufenen Commission*) zur Berathung einheitlicher Wein-Untersuchungsmethoden.

Instruction über das Erheben, Aufbewahren und Einsenden von Wein behufs Untersuchung durch den Sachverständigen.

1) Von jeder Probe ist mindestens 1 Flasche ($^3/_4$ *l*), möglichst vollgefüllt, zu erheben.

*) Die Commission tagte unter dem Vorsitze des Directors des Kaiserlichen Gesundheitsamtes, Herrn Geheimen Oberregierungsrathes Dr. Struck, in Berlin vom 16. bis zum 21. April d. J. Mitglieder der Commission waren die folgenden Herren: Geheimer Regierungsrath Professor Dr. Hofmann-Berlin, Geheimer Hofrath Professor Dr. Fresenius-Wiesbaden, Regierungsrath Professor Dr. Sell-Berlin, Professor Dr. Hilger-Erlangen, Chemiker des Königlich bayerischen Gewerbemuseums Dr. Kayser-Nürnberg, Hofrath Professor Dr. Fleck-Dresden, Hofrath Professor Dr. Nessler-Karlsruhe, Professor Dr. Reichardt-Jena, Director der elsass-lothringischen landwirthschaftlichen Versuchsanstalt Dr. Weigelt-Rufach.

2) Die zu verwendenden Flaschen und Korke müssen durchaus rein sein; am geeignetsten sind neue Flaschen und Korke. Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in welchen das Vorhandensein von Unreinigkeiten nicht erkannt werden kann, sind nicht zu verwenden.

3) Jede Flasche ist mit einem anzuklebenden (nicht anzubindenden) Zettel zu versehen, auf welchem der Betreff und die Ordnungszahl des beizulegenden Verzeichnisses der Proben angegeben sind.

4) Die Proben sind, um jeder Veränderung derselben, welche unter Umständen in kurzer Zeit eintreten kann, vorzubeugen, sobald als möglich in das chemische Laboratorium zu schicken. Werden sie aus besonderen Gründen einige Zeit an einem anderen Ort aufbewahrt, so sind die Flaschen in einen Keller zu bringen und stets liegend aufzubewahren.

5) Werden Weine in einem Geschäft entnommen, in welchem eine Verfälschung stattgefunden haben soll, so ist auch eine Flasche von demjenigen Wasser zu erheben, welches muthmaasslich zum Verfälschen der Weine verwendet worden ist.

6) Es ist in vielen Fällen nothwendig, dass zugleich mit dem Wein auch die Acten der Voruntersuchung dem Chemiker eingesandt werden.

A. Analytische Methoden.

Specifisches Gewicht. Bei der Bestimmung desselben ist das Pyknometer oder eine mittelst des Pyknometers controlirte Westphal'sche Wage anzuwenden. Temperatur 15 ° C.

Weingeist. Der Weingeistgehalt wird in 50—100 *cc* Wein durch die Destillationsmethode bestimmt. Die Weingeistmengen sind in der Weise anzugeben, dass gesagt wird: in 100 *cc* Wein bei 15 ° C. sind n *g* Weingeist enthalten. Zur Berechnung dienen die Tabellen von Baumhauer oder von Hehner.

(Auch die Mengen aller sonstigen Weinbestandtheile werden in der Weise angegeben, dass gesagt wird: in 100 *cc* Wein bei 15 ° C. sind n *g* enthalten.)

Extract. Zur Bestimmung desselben werden 50 *cc* Wein, bei 15 ° C. gemessen, in Platinschalen (von 85 *mm* Durchmesser, 20 *mm* Höhe und 75 *cc* Inhalt, Gewicht circa 20 *g*) im Wasserbade eingedampft und der Rückstand $2^1/_2$ Stunden im Wassertrockenschranke erhitzt. Von zuckerreichen Weinen (d. h. Weinen, welche über 0,5 *g* Zucker in

100 *cc* enthalten) ist eine geringere Menge nach entsprechender Verdünnung zu nehmen, so dass 1,0 bis höchstens 1,5 *g* Extract zur Wägung gelangen.

Glycerin. 100 *cc* Wein (Süssweine, siehe unten) werden durch Verdampfen auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht flachen Porzellanschale bis auf circa 10 *cc* gebracht, etwas Quarzsand und Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction zugesetzt und bis fast zur Trockne eingedampft. Den Rückstand behandelt man unter stetem Zerreiben mit 50 *cc* Weingeist von 96 Volumprocent, kocht ihn damit unter Umrühren auf dem Wasserbade auf, giesst die Lösung durch ein Filter ab und erschöpft das Unlösliche durch Behandeln mit kleinen Mengen desselben erhitzten Weingeistes, wozu in der Regel 50—150 *cc* ausreichen, so dass das Gesammtfiltrat 100—200 *cc* beträgt. Den weingeistigen Auszug verdunstet man im Wasserbade bis zur zähflüssigen Consistenz. (Das Abdestilliren der Hauptmenge des Weingeistes ist nicht ausgeschlossen). Der Rückstand wird mit 10 *cc* absolutem Weingeist aufgenommen, in einem verschliessbaren Gefäss mit 15 *cc* Aether vermischt, bis zur Klärung stehen gelassen und die klar abgegossene event. filtrirte Flüssigkeit in einem leichten, mit Glasstopfen verschliessbaren Wägegläschen vorsichtig eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr leicht fliesst, worauf man noch eine Stunde im Wassertrockenschranke trocknet. Nach dem Erkalten wird gewogen.

Bei Süssweinen (über 5 *g* Zucker in 100 *cc* Wein) setzt man zu 50 *cc* in einem geräumigen Kolben etwas Sand und eine hinreichende Menge pulverig-gelöschten Kalkes und erwärmt unter Umschütteln auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten werden 100 *cc* Weingeist von 96 Volumprocent zugefügt, der sich bildende Niederschlag absetzen gelassen, letzterer von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und mit Weingeist von derselben Stärke nachgewaschen. Den Weingeist des Filtrats verdampft man und behandelt den Rückstand nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Freie Säuren (Gesammtmenge der sauer reagirenden Bestandtheile des Weines). Diese sind mit einer entsprechend verdünnten Normallauge (mindestens $^1/_3$ Normallauge) in 10—20 *cc* Wein zu bestimmen. Bei Anwendung von $^1/_{10}$ Normallauge sind mindestens 10 *cc* Wein, bei $^1/_3$ Normallauge 20 *cc* zu verwenden. Es ist die Tüpfelmethode mit empfindlichem Reagenspapier zur Feststellung des Neutralisations-

punktes zu empfehlen. Erheblichere Mengen von Kohlensäure im Wein sind vorher durch Schütteln zu entfernen.

Die »freien Säuren« sind als Weinsteinsäure ($C_4 H_6 O_6$) zu berechnen und anzugeben.

F l ü c h t i g e S ä u r e n. Dieselben sind durch Destillation im Wasserdampfstrom und n i c h t i n d i r e c t zu bestimmen und als Essigsäure ($C_2 H_4 O_2$) anzugeben.

Die Menge der »nichtflüchtigen Säuren« findet man, indem man die der Essigsäure äquivalente Menge Weinsteinsäure von dem für die »freien Säuren« gefundenen, als Weinsteinsäure berechneten Werth abzieht.

W e i n s t e i n u n d f r e i e W e i n s t e i n s ä u r e. a. Q u a l i t a t i v e P r ü f u n g a u f f r e i e W e i n s t e i n s ä u r e: Man versetzt zur Prüfung eines Weines auf freie Weinsteinsäure 20—30 *cc* Wein mit gefälltem und dann feingeriebenem Weinstein, schüttelt wiederholt, filtrirt nach einer Stunde ab, setzt zur klaren Lösung 2 bis 3 Tropfen einer 20 procentigen Lösung von Kaliumacetat und lässt die Flüssigkeit 12 Stunden stehen. D a s S c h ü t t e l n u n d S t e h e n l a s s e n m u s s b e i m ö g l i c h s t g l e i c h b l e i b e n d e r T e m p e r a t u r s t a t t f i n d e n. Bildet sich während dieser Zeit ein irgend erheblicher Niederschlag, so ist freie Weinsteinsäure zugegen und unter Umständen die quantitative Bestimmung dieser und des Weinsteins nöthig.

b. Q u a n t i t a t i v e B e s t i m m u n g d e s W e i n s t e i n s u n d d e r f r e i e n W e i n s t e i n s ä u r e: In 2 verschliessbaren Gefässen werden je 20 *cc* Wein mit 200 *cc* Aether-Alkohol (gleiche Volumina) gemischt, nachdem der einen Probe 2 Tropfen einer 20 procentigen Lösung von Kaliumacetat (entsprechend etwa 0,2 *g* Weinsteinsäure) zugesetzt worden waren. Die Mischungen werden stark geschüttelt und dann 16 bis 18 Stunden bei niedriger Temperatur (zwischen 0 bis 10° C.) stehen gelassen, die Niederschläge abfiltrirt, mit Aether-Alkohol ausgewaschen und titrirt. Es ist zweckmässig, die Ausscheidung durch Zusatz von Quarzsand zu fördern. (Die Lösung von Kaliumacetat muss neutral oder sauer sein. Der Zusatz einer zu grossen Menge von Kaliumacetat kann verursachen, dass sich weniger Weinstein abscheidet.)

Der Sicherheit wegen ist zu prüfen, ob nicht in dem Filtrat von der Gesammtweinsteinsäure-Bestimmung durch Zusatz weiterer 2 Tropfen Kaliumacetats von Neuem ein Niederschlag entsteht.

In besonderen Fällen empfiehlt es sich, zur Controle die folgende von Nessler und Barth angegebene Methode anzuwenden:

»50 *cc* Wein werden zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft (zweckmässig unter Zusatz von Quarzsand), der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit jeweils geringen Mengen Weingeist von 96 Volumprocent und nöthigenfalls mit Hülfe eines Platinspatels sorgfältig Alles aus der Schale in den Kolben nachgespült und unter Umschütteln weiter Weingeist hinzugefügt, bis die gesammte zugesetzte Weingeistmenge 100 *cc* beträgt. Man lässt verkorkt etwa 4 Stunden an einem kalten Ort stehen, filtrirt dann ab, spült den Niederschlag und wäscht das Filter mit Weingeist von 96 Volumprocent aus; das Filter gibt man in den Kolben mit dem zum Theil flockig-klebrigen, zum Theil krystallinischen Niederschlag zurück. versetzt mit etwa 30 *cc* warmen Wassers, titrirt nach dem Erkalten die wässrige Lösung des Weingeistniederschlags und berechnet die Acidität als Weinstein. Das Resultat fällt etwas zu hoch aus, wenn zähklumpige sich ausscheidende Pektinkörper mechanisch geringe Mengen gelöster freier Säure einschliessen.

Im weingeistigen Filtrat wird der Alkohol verdampft, 0,5 *cc* einer 20procentigen, mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction angesäuerten Lösung von Kaliumacetat zugesetzt und dadurch in wässriger Flüssigkeit die Weinsteinbildung aus der im Weine vorhandenen freien Weinsteinsäure erleichtert. Das Ganze wird nun wie der erste Eindampfrückstand unter Verwendung von (Quarzsand und) Weingeist von 96 Volumprocent zum Nachspülen sorgfältig in einen Kolben gebracht, die Weingeistmenge zu 100 *cc* ergänzt, gut umgeschüttelt, verkorkt etwa 4 Stunden kalt stehen gelassen, abfiltrit, ausgewaschen, der Niederschlag in warmem Wasser gelöst, titrirt und für 1 Aequivalent Alkali 2 Aequivalente Weinsteinsäure in Rechnung gebracht.

Diese Methode zur Bestimmung der freien Weinsteinsäure hat vor der ersteren den Vorzug, dass sie frei von allen Mängeln einer Differenzbestimmung ist.«

Die Gegenwart erheblicher Mengen von Sulfaten beeinträchtigt den Werth der Methoden.

Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure. Methoden zur Trennung und quantitativen Bestimmung der Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure können zur Zeit nicht empfohlen werden.

Salicylsäure. Zum Nachweise derselben sind 100 *cc* Wein wiederholt mit Chloroform auszuschütteln, das Chloroform ist zu ver-

dunsten und die wässrige Lösung des Verdampfungsrückstandes mit stark verdünnter Eisenchloridlösung zu prüfen. Zum Zweck der annähernd quantitativen Bestimmung genügt es, den beim Verdunsten des Chloroforms verbleibenden Rückstand, der nochmals aus Chloroform umzukrystallisiren ist, zu wägen.

Gerbstoff. Falls eine quantitative Bestimmung des Gerbstoffes (eventuell des Gerb- und Farbstoffes) erforderlich erscheint, ist die Neubauer'sche Chamäleonmethode anzuwenden.

In der Regel genügt folgende Art der Beurtheilung des Gerbstoffgehaltes: In 10 *cc* Wein werden, wenn nöthig, mit titrirter Alkaliflüssigkeit die freien Säuren bis auf 0,5 *g* in 100 *cc* abgestumpft. Sodann fügt man 1 *cc* einer 40 procentigen Natriumacetatlösung und zuletzt tropfenweise unter Vermeidung eines Ueberschusses 10 procentige Eisenchloridlösung hinzu. 1 Tropfen der Eisenchloridlösung genügt zur Ausfällung von je 0,05 % Gerbstoff. (Junge Weine werden durch wiederholtes energisches Schütteln von der absorbirten Kohlensäure befreit.)

Farbstoffe. Rothweine sind stets auf Theerfarbstoffe zu prüfen. Schlüsse auf die Anwesenheit anderer fremder Farbstoffe aus der Farbe von Niederschlägen und anderen Farbenreactionen sind nur ausnahmsweise als sicher zu betrachten.

Zur Ermittelung der Theerfarbstoffe ist das Ausschütteln von 100 *cc* Wein mit Aether vor und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak zu empfehlen. Die ätherischen Ausschüttelungen sind getrennt zu prüfen.

Zucker. Der Zucker ist nach Zusatz von Natriumcarbonat nach der Fehling'schen Methode unter Benutzung getrennter Lösungen und bei zuckerreichen Weinen (d. h. Weinen, die über 0,5 *g* Zucker in 100 *cc* enthalten) unter Berücksichtigung der von Soxhlet beziehungsweise Allihn angegebenen Modificationen zu bestimmen und als Traubenzucker zu berechnen. Stark gefärbte Weine sind bei niederem Zuckergehalt mit gereinigter Thierkohle, bei hohem Zuckergehalt mit Bleiessig zu entfärben und dann mit Natriumcarbonat zu versetzen.

Deutet die Polarisation auf Vorhandensein von Rohrzucker hin (vergl. unter: Polarisation), so ist der Zucker nach der Inversion der Lösung (Erhitzen mit Salzsäure) in der angeführten Weise nochmals zu bestimmen. Aus der Differenz ist der Rohrzucker zu berechnen.

Polarisation. 1) Bei Weissweinen: 60 *cc* Wein werden in einem Maasscylinder mit 3 *cc* Bleiessig versetzt und der Niederschlag

abfiltrirt. Zu 30 *cc* des Filtrates setzt man 1,5 *cc* einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat, filtrirt nochmals und polarisirt das Filtrat. Man erhält hierdurch eine Verdünnung von 10 : 11, die Berücksichtigung finden muss.

2) Bei Rothweinen: 60 *cc* Wein werden mit 6 *cc* Bleiessig versetzt und zu 30 *cc* des Filtrates 3 *cc* der gesättigten Natriumcarbonatlösung gegeben, nochmals filtrirt und polarisirt. Man erhält hierdurch eine Verdünnung von 5 : 6.

Die obigen Verhältnisse (bei Weiss- und Rothweinen) sind so gewählt, dass das letzte Filtrat ausreicht, um die 220 *mm* lange Röhre des Wild'schen Polaristrobometers, deren Capacität circa 28 *cc* beträgt, zu füllen.

An Stelle des Bleiessigs können auch möglichst kleine Mengen von gereinigter Thierkohle verwendet werden. In diesem Falle ist ein Zusatz von Natriumcarbonat nicht erforderlich, auch wird das Volumen des Weines nicht verändert.

Beobachtet man bei der Polarisation einer Schicht des unverdünnten Weines von 220 *mm* Länge eine stärkere Rechtsdrehung als 0,3° Wild, so wird folgendes Verfahren nothwendig:

210 *cc* des Weines werden in einer Porzellanschale unter Zusatz von einigen Tropfen einer 20 procentigen Kaliumacetatlösung auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingedampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren nach und nach 200 *cc* Weingeist von 90 Volumprocent. Die weingeistige Lösung wird, wenn vollständig geklärt, in einen Kolben abgegossen oder filtrirt und der Weingeist bis auf ungefähr 5 *cc* abdestillirt oder abgedampft.

Den Rückstand versetzt man mit etwa 15 *cc* Wasser und etwas in Wasser aufgeschwemmter Thierkohle, filtrirt in einen kleinen graduirten Cylinder und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat 30 *cc* beträgt.

Zeigt dasselbe bei der Polarisation jetzt eine Drehung von mehr als + 0,5° Wild, so enthält der Wein die unvergährbaren Stoffe des käuflichen Kartoffelzuckers (Amylin).

Wurde bei der Prüfung auf Zucker mit Fehling'scher Lösung mehr als 0,3 *g* Zucker in 100 *cc* gefunden, so kann die ursprünglich durch Amylin hervorgebrachte Rechtsdrehung durch den linksdrehenden Zucker vermindert worden sein: obige Alkoholfällung ist in diesem Fall

auch dann vorzunehmen, wenn die Rechtsdrehung geringer ist als 0,3° Wild. Der Zucker ist aber vorher durch Zusatz reiner Hefe zum Vergähren zu bringen.

Bei sehr erheblichem Gehalt an (Fehling'sche Lösung) reducirendem Zucker und verhältnissmässig geringer Linksdrehung kann die Verminderung der Linksdrehung durch Rohrzucker oder Dextrine oder durch Amylin hervorgerufen sein. Zum Nachweis des ersteren wird der Wein durch Erhitzen mit Salzsäure (auf 50 *cc* Wein 5 *cc* verdünnte Salzsäure vom specifischen Gewichte 1,10) invertirt und nochmals polarisirt. Hat die Linksdrehung zugenommen, so ist das Vorhandensein von Rohrzucker nachgewiesen. Die Anwesenheit der Dextrine findet man, wie bei Abschnitt: »Gummi« angegeben. Bei Gegenwart von Rohrzucker ist dem Weine möglichst reine, ausgewaschene Hefe zuzusetzen und nach beendeter Gährung zu polarisiren. Die Schlussfolgerungen sind dann dieselben wie bei zuckerarmen Weinen.

Zur Polarisation sind nur grosse, genaue Apparate zu benutzen.

Die Drehung ist nach Landolt (diese Zeitschrift **7**, 9) auf Wild'sche Grade umzurechnen:

1° Wild = 4,6043° Soleil,
1° Soleil = 0,217189° Wild,
1° Wild = 2,89005° Ventzke,
1° Ventzke = 0,346015° Wild.

Gummi (arabisches). Zur Ermittelung eines etwaigen Zusatzes von Gummi versetzt man 4 *cc* Wein mit 10 *cc* Weingeist von 96 Volumprocent. Bei Anwesenheit von Gummi wird die Mischung milchig trübe und klärt sich erst nach vielen Stunden. Der entstehende Niederschlag haftet zum Theil an den Wandungen des Glases und bildet feste Klümpchen. In echtem Weine entstehen nach kurzer Zeit Flocken, welche sich bald absetzen und ziemlich locker bleiben. Zur näheren Prüfung empfiehlt es sich, den Wein zur Syrupdicke einzudampfen, mit Weingeist von obiger Stärke auszuziehen, und den unlöslichen Theil in Wasser zu lösen. Man versetzt diese Lösung mit etwas Salzsäure (vom specifischen Gewicht 1,10), erhitzt unter Druck zwei Stunden lang und bestimmt dann den Reductionswerth mit Fehling'scher Lösung unter Berechnung auf Dextrose. Bei echten Weinen erhält man auf diese Weise keine irgend erhebliche Reduction. (Dextrine würden auf dieselbe Weise zu ermitteln sein.)

Mannit. Da man in einigen Fällen das Vorkommen von Mannit im Weine beobachtet hat, so ist beim Auftreten von spiessförmigen Krystallen im Extract und Glycerin auf Mannit Rücksicht zu nehmen.

Stickstoff. Bei der Bestimmung des Stickstoffs ist die Natronkalk-Methode anzuwenden.

Mineralstoffe. Zur Bestimmung derselben werden 50 *cc* Wein angewandt. Findet eine unvollständige Verbrennung statt, so wird die Kohle mit etwas Wasser ausgelaugt und für sich verbrannt. Die Lösung dampft man in der gleichen Schale ein und glüht die Gesammtmenge der Asche schwach.

Chlorbestimmung. Der Wein wird mit Natriumcarbonat übersättigt, eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und mit Wasser erschöpft. In dieser Lösung ist das Chlor titrimetrisch nach Volhard oder auch gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Weine, deren Asche durch einfaches Glühen nicht weiss wird, enthalten in der Regel erhebliche Mengen von Chlor (Kochsalz).

Schwefelsäure. Diese ist im Wein direct mit Baryumchlorid zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure ist nur dann auszuführen, wenn die qualitative Prüfung auf ein Vorhandensein anormaler Mengen derselben schliessen lässt. (Bei schleimigen oder stark trüben Weinen ist die vorherige Klärung mit spanischer Erde zu empfehlen.)

Kommt es in einem besonderen Falle darauf an zu untersuchen, ob freie Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat vorhanden, so muss der Beweis geliefert werden, dass mehr Schwefelsäure zugegen ist, als sämmtliche Basen zur Bildung neutraler Salze erfordern.

Phosphorsäure. Bei Weinen mit nicht deutlich alkalisch reagirender Asche ist die Bestimmung in der Weise auszuführen, dass der Wein mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen wird; alsdann ist die Molybdänmethode anzuwenden. Reagirt die Asche erheblich alkalisch, so kann die salpetersaure Lösung derselben unmittelbar zur Phosphorsäurebestimmung verwendet werden.

Die übrigen Mineralstoffe des Weines (auch eventuell Thonerde) sind in der Asche, beziehungsweise dem Verkohlungsrückstande, nach bekannten Methoden zu bestimmen.

Schweflige Säure. Es werden 100 *cc* Wein im Kohlensäurestrome nach Zusatz von Phosphorsäure abdestillirt. Zur Aufnahme des Destillates werden 5 *cc* Normal-Jodlösung vorgelegt. Nachdem das erste Drittel abdestillirt ist, wird das Destillat, welches noch Ueberschuss von freiem Jod enthalten muss, mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und mit Baryumchlorid versetzt.

Verschnitt von Traubenwein mit Obstwein. Der chemische Nachweis des Verschnittes von Traubenwein mit Obstwein ist nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen nur ausnahmsweise mit Sicherheit zu führen. Namentlich sind alle auf einzelne Reactionen sich stützenden Methoden, Obstwein vom Traubenwein zu unterscheiden, trüglich; auch kann nicht immer aus der Abwesenheit von Weinsteinsäure oder aus der Anwesenheit geringer Mengen derselben, mit Gewissheit geschlossen werden, dass ein Wein kein Traubenwein sei.

Bei der Darstellung von Kunstwein, beziehungsweise als Zusatz zu Most oder Wein, werden erfahrungsgemäss neben Wasser zuweilen folgende Substanzen verwendet:

Weingeist (direct oder in Form gespriteter Weine),
Rohrzucker, Stärkezucker und zuckerreiche Stoffe (Honig),
Glycerin,
Weinstein, Weinsteinsäure, andere Pflanzensäuren und solche enthaltende Stoffe,
Salicylsäure,
Mineralstoffe,
arabisches Gummi,
Gerbsäure und gerbstoffhaltige Materialien (z. B. Kino, Catechu),
fremde Farbstoffe,
Aetherarten und Aromata.

Die Bestimmung, beziehungsweise der Nachweis der meisten dieser Substanzen ist oben bereits angegeben worden, mit Ausnahme der Aromata und Aetherarten, für welche Methoden vorläufig noch nicht empfohlen werden können.

Speciell sind hier noch folgende Substanzen zu erwähnen, welche zur Vermehrung des Zuckers, Extractes und der freien Säuren Verwendung finden:

Dörrobst,

Tamarinden,
Johannisbrod,
Datteln,
Feigen.

B. Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Weine.

I. a. Prüfungen und Bestimmungen, welche zum Zweck der Beurtheilung des Weines in der Regel auszuführen sind:

Extract,
Weingeist,
Glycerin,
Zucker,
freie Säuren überhaupt,
freie Weinsteinsäure, qualitativ,
Schwefelsäure,
Gesammtmenge der Mineralbestandtheile,
Polarisation,
Gummi,
bei Rothweinen fremde Farbstoffe.

b. Prüfungen und Bestimmungen, welche ausserdem unter besonderen Verhältnissen auszuführen sind:

Specifisches Gewicht,
Flüchtige Säuren,
Weinstein und freie Weinsteinsäure, quantitativ,
Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure,
Salicylsäure,
Schweflige Säure,
Gerbstoff,
Mannit,
Einzelne Mineralbestandtheile,
Stickstoff.

Die Commission hält es für wünschenswerth, bei der Mittheilung der in der Regel auszuführenden Bestimmungen obige (sub a angeführte) Reihenfolge beizubehalten.

II. Die Commission kann es nicht als ihre Aufgabe betrachten, eine Anleitung zur Beurtheilung der Weine zu geben, glaubt aber auf Grund ihrer Erfahrungen auf folgende Punkte aufmerksam machen zu sollen.

Weine, welche lediglich aus reinem Traubensafte bereitet sind, enthalten nur in seltenen Fällen Extractmengen, welche unter 1,5 *g* in 100 *cc* liegen. Kommen somit extractärmere Weine vor, so sind sie zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen werden kann, dass Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges mit so niederen Extractmengen vorkommen.

Nach Abzug der »nichtflüchtigen Säuren« beträgt der Extractrest bei Naturweinen nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen mindestens 1,1 *g* in 100 *cc*, nach Abzug der »freien Säuren« mindestens 1,0 *g*. Weine, welche geringere Extractreste zeigen, sind zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen werden kann, dass Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges so geringe Extractreste enthalten.

Ein Wein, der erheblich mehr als 10 % der Extractmenge an Mineralstoffen ergibt, muss entsprechend mehr Extract enthalten, wie sonst als Minimalgehalt angenommen wird. Bei Naturweinen kommt sehr häufig ein annäherndes Verhältniss von 1 Gewichtstheil Mineralstoffe auf 10 Gewichtstheile Extract vor. Ein erhebliches Abweichen von diesem Verhältniss berechtigt aber noch nicht zur Annahme, dass der Wein gefälscht sei.

Die Menge der freien Weinsteinsäure beträgt nach den bisherigen Erfahrungen in Naturweinen nicht mehr als $^1/_6$ der gesammten »nichtflüchtigen Säuren«.

Das Verhältniss zwischen Weingeist und Glycerin kann bei Naturweinen schwanken zwischen 100 Gewichtstheilen Weingeist zu 7 Gewichtstheilen Glycerin und 100 Gewichtstheilen Weingeist zu 14 Gewichtstheilen Glycerin. Bei Weinen, welche ein anderes Glycerinverhältniss zeigen, ist auf Zusatz von Weingeist, beziehungsweise Glycerin, zu schliessen.

Da bei der Kellerbehandlung zuweilen kleine Mengen von Weingeist (höchstens 1 Volumprocent) in den Wein gelangen können, so ist bei der Beurtheilung der Weine hierauf Rücksicht zu nehmen.

Bei Beurtheilung von Süssweinen sind diese Verhältnisse nicht immer maassgebend.

Für die einzelnen Mineralstoffe sind allgemein gültige Grenzwerthe nicht anzunehmen. Die Annahme, dass bessere Weinsorten stets mehr Phosphorsäure enthalten sollen als geringere, ist unbegründet.

Weine, welche weniger als 0,14 *g* Mineralstoffe in 100 *cc* enthalten, sind zu beanstanden, wenn nicht nachgewiesen werden kann, dass

Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges, die gleicher Behandlung unterworfen waren, mit so geringen Mengen von Mineralstoffen vorkommen.

Weine, welche mehr als 0,05 % Kochsalz in 100 *cc* enthalten, sind zu beanstanden.

Weine, welche mehr als 0,092 *g* Schwefelsäure ($S\Theta_3$), entsprechend 0,20 *g* Kaliumsulfat ($K_2 S\Theta_4$) in 100 *cc* enthalten, sind als solche zu bezeichnen, welche durch Verwendung von Gyps oder auf andere Weise zu reich an Schwefelsäure geworden sind.

Durch verschiedene Einflüsse können Weine schleimig (zäh, weich), schwarz, braun, trübe oder bitter werden; sie können auch sonst Farbe, Geschmack und Geruch wesentlich ändern; auch kann der Farbstoff der Rothweine sich in fester Form abscheiden, ohne dass alle diese Erscheinungen an und für sich berechtigten, die Weine deshalb als unecht zu bezeichnen.

Wenn in einem Weine während des Sommers eine starke Gährung auftritt, so gestattet dies noch nicht die Annahme, dass ein Zusatz von Zucker oder zuckerreichen Substanzen, z. B. Honig u. a. stattgefunden habe, denn die erste Gährung kann durch verschiedene Umstände verhindert oder dem Wein kann nachträglich ein zuckerreicher Wein beigemischt worden sein.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Ueber die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck hat Georg W. A. Kahlbaum*) eingehende Studien gemacht. Er weist zunächst darauf hin, dass die vielfach verbreitete Regel, einem Sinken des Druckes um 1 *cm* entpreche ein Sinken des Siedepunktes um etwa 1^0, ganz unrichtig ist, und beweist dies an einer grossen Anzahl von Bestimmungen, die mit sehr verschiedenartigen organischen Substanzen bei sehr verschiedenem Drucke ausgeführt sind.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 2476.

Der Verfasser bezeichnet, um sich kürzer ausdrücken zu können, das Verhältniss der Siedepunktserniedrigung zu der Druckabnahme, bezogen auf 760 *mm* Druck, mit dem Namen »Specifische Remission«. Bezeichnet man mit S den Siedepunkt bei dem Drucke p = 760 *mm* und mit S_1 den Siedepunkt bei einem anderen Drucke p_1, so ist die specifische Remission:

$$\text{Sp. R.} = \frac{S - S_1}{p - p_1}.$$

Vergleicht man nun die specifische Remission der verschiedenen Verbindungen, welche sich für ein absolutes Vacuum ergibt, so findet man bei den einzelnen Gliedern der Fettreihe eine ganz gesetzmässige Abhängigkeit dieser Grösse von der chemischen Zusammensetzung und zwar nimmt mit einer Zunahme des Molecüls um die Gruppe CH_2 die specifische Remission um 0,01 zu.

Die Spannung des Quecksilberdampfes bei niedrigen Temperaturen ist vor kurzem von Hagen und von Hertz bestimmt worden, worüber ich in dieser Zeitschrift **22,** 538 berichtet habe. Neuerdings hat auch Mc. Leod*) für die Temperatur von 20° C. eine Bestimmung dieser Grösse ausgeführt, die ihn zu dem Werthe 0,00574 *mm* führte, während Hagen 0,021, Hertz 0,0013 gefunden hatte. Es ergibt sich daraus, dass die angewandten Methoden noch nicht genau genug sind, um bei diesen niederen Temperaturen unzweifelhaft richtige Werthe zu liefern.

R. Warder**) knüpft an die Publication Mc. Leod's noch einige Bemerkungen über die Schwierigkeit der gleichmässigen Vertheilung eines Gases von hohem specifischem Gewicht und Mc. Leod***) theilt mit auf welche Weise er diese Schwierigkeiten beseitigt hat.

Apparate zur Reduction gemessener Gasvolumina auf Normalzustand, welche auf dem nämlichen Principe beruhen, wie die von Barnes†) und Vernon Harcourt††) angegebenen, hat U. Kreusler†††)

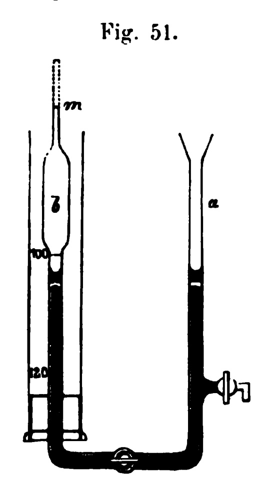
---

*) Chem. News **48**, 251.
) Chem. News **49, 9.
***) Chem. News **49**, 21.
†) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 238.
††) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 545.
†††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17**, 29; vom Verfasser eingesandt.

construirt. Dieselben können natürlich nur in der Anordnung etwas von den früher besprochenen abweichen, da ja das Princip immer eine abgeschlossene Luftmenge verlangt, deren Volumen bei Normalzustand man kennt, und deren Volumen man bei den Versuchsbedingungen abliest.

Kreusler gibt seinem Apparat zweierlei Form, je nachdem derselbe zur Erzielung sehr grosser Genauigkeit, oder zur rascheren und bequemeren Handhabung bestimmt ist. Die in Fig. 51 abgebildete erste Form besteht aus einem U förmigen Rohr mit möglichst gleich weiten Schenkeln, von denen der eine am oberen Ende den Trichter a, der andere das oben in eine Capillare übergehende, pipettenartige Luftgefäss b trägt. Die beiden Schenkel können durch einen Abschlusshahn von einander abgesperrt werden, ausserdem ist an dem einen noch ein Abflusshahn angebracht. Das Gefäss b fasst von der oberen Marke m bis zu der unteren Marke 100 gerade 100 Volumeinheiten (Kreusler wählte als Volumeinheit $^1/_2$ *cc*). Von der Marke 100 an beginnt nun nach abwärts eine (auf der Figur nur durch den letzten Theilstrich angedeutete) Theilung bis zu dem Werthe 120, auf der $^1/_{10}$ Volumeinheit noch direct abgelesen, $^1/_{20}$ noch mit Sicherheit geschätzt werden kann.

Fig. 51.



Um den Apparat zum Gebrauche fertig zu machen, füllt man ihn etwa in der in der Figur angedeuteten Weise mit Quecksilber, schichtet, wenn er zur Reduction von in feuchtem Zustand gemessenen Gasmengen dienen soll, in beiden Schenkeln etwas Wasser (und zwar in gleich hoher Schicht) darüber und berechnet nun, welches Volumen die im Normalzustand 100 Volumeinheiten betragende Gasmenge bei den gerade herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen zeigt. Man stellt nun den Wassermeniskus mit Hülfe der beiden Hähne genau auf den berechneten Theilstrich ein und verschliesst sofort die Capillare oben mit weichem Wachs. Nachdem man sich noch durch einige Controlversuche von der Richtigkeit der abgesperrten Gasmenge überzeugt hat, schmilzt man die Capillare bei m ab. Zur Reduction eines beliebigen gemessenen Volumens braucht man nur das Instrument der gleichen Temperatur und demselben Druck auszusetzen, das Niveau des Quecksilbers in

beiden Schenkeln gleich hoch einzustellen*) und das zu reducirende Volumen mit $\frac{100}{v}$ zu multipliciren, wenn v das an dem Instrument abgelesene Volumen der abgesperrten Luftmenge ist. Um die Luft in dem Apparate rasch auf die gewünschte Temperatur zu bringen, umgibt der Verfasser den das Luftgefäss tragenden Schenkel mit einem zur Aufnahme von Wasser bestimmten Cylinder. Er bemerkt dabei, dass nur bei sehr erheblichen Abweichungen der Temperatur von der herrschenden Lufttemperatur auf die Verschiedenheit des specifischen Gewichtes der in beiden Schenkeln befindlichen Quecksilbersäulen Rücksicht genommen werden muss.

Fig. 52.

Fig. 52 zeigt die Einrichtung des für rascheres Arbeiten bestimmten kleineren Instrumentchens, bei dem die Luftpipette b bei Normalzustand nur 5 *cc* fasst und jeder Theilstrich nur $^1/_{500}$ des Volumens bedeutet. Das Rohr a hat ganz denselben Zweck wie bei dem grösseren Apparate, die Hähne sind ersetzt durch das Rohr c, das unten mit Quecksilber, oben mit Wasser gefüllt ist, und in dem sich in dem Gummiverschluss bei d gleitend eine als Druckkolben dienende, weite Glasröhre auf und ab schieben lässt. Dieselbe ist beiderseits offen, kann aber oben verschlossen werden, so dass sie je nach Belieben für sich allein verschoben werden kann, oder beim Auf- und Abschieben das Quecksilberniveau verändert. Wegen der Kleinheit des Luftgefässes stellt sich die richtige Temperatur sehr rasch ein und bei der Form des ganzen Instrumentes kann dasselbe direct neben das zu messende Gasvolum und dadurch ohne weiteres unter dieselben Verhältnisse gebracht werden.

Die von dem Verfasser angeführten Beispiele zeigen auch selbst für dies kleine Instrument eine äusserst befriedigende Uebereinstimmung mit der Berechnung.

Einen Thermoregulator, der bis zu einer Temperatur von 250° eine sehr genaue Einhaltung der Temperatur ermöglichen soll, hat V. H.

*) Zur Erleichterung des Einstellens auf gleiches Niveau bringt Kreusler auf dem oben offenen Schenkel in gleicher Höhe wie auf dem anderen die Theilung (natürlich ohne dass sie irgend welche Bedeutung für den Volumeninhalt des Röhrenstückes hat) an und stellt mit Hülfe eines Bleiloths die Röhren vertical.

Veley*) bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Zersetzung des salpetersauren Ammons benutzt. Die Einrichtung desselben ist aus Fig. 53 ersichtlich.

Fig. 53.



Die grössere Kugel a ist mit Olivenöl, die kleinere b mit Quecksilber gefüllt. Das Rohr c ist in den Hals der Kugel a eingeschmolzen und schliesst dieselbe oben ab. Es muss daher bei einer Temperatursteigerung das Oel in die Kugel b eindringen und das Quecksilber in die Höhe treiben, wo es in bekannter Weise das Gaszuflussrohr absperrt. Dieses ist aus Metall gefertigt und kann in einer am oberen Ende von c angebrachten Stopfbüchse auf und ab bewegt werden, so dass man die Temperatur beliebig einstellen kann.

Am unteren Ende des Gaszuflussrohres ist ein kleines Röhrchen d angebracht, so dass zwischen der Spitze des Zuflussrohres und der Wandung von d das Gas noch circuliren kann. Dieses Röhrchen hat den Zweck, der Quecksilbersäule in ihrem oberen Theile einen geringeren Durchmesser zu geben, so dass eine feinere Regulirung bewirkt wird.

Verbesserte Apparate zum Verdampfen von Flüssigkeiten im Vacuum hat Herbert Mc. Leod**) angegeben. Ich kann hier nur auf die ziemlich complicirte Construction derselben hinweisen, da sie hauptsächlich ein physikalisches Interesse bieten.

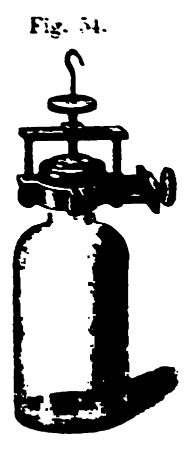
Eine Druckflasche zur Verzuckerung von Stärke etc. hat F. Allihn***) angegeben. Dieselbe unterscheidet sich von der Lintner'schen dadurch, dass die ganze Armatur, welche zum Aufdrücken der abgeschliffenen Glasplatte dient, am Halse angebracht ist, während sie bei jener die ganze Flasche umgibt. Der Vorzug der neuen Modification besteht darin, dass bei derselben keine Metalltheile in die Flüssigkeit

*) Journ. of the chemical society 43, 370.

**) Journal of the chemical society 43, 384.

***) Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie 1883 p. 791; vom Verfasser eingesandt.

des zum Erhitzen dienenden Bades (Paraffin oder Salzlösungen) eintauchen.*)


Fig. 54.

Die Einrichtung der Allihn'schen Druckflasche ist aus Fig. 54 ersichtlich: sie besteht aus einer beweglichen, den Flaschenhals umfassenden Klammer, an die zwei Führungen für die Träger der Druckschraube angegossen sind. Da die Klammer verstellbar ist, so kann man die Vorrichtung für Flaschen von verschiedener Grösse benutzen. Allihn empfiehlt eventuell zur Herstellung eines sicher dichten Abschlusses zwischen den Rand des Flaschenhalses und die Glasverschlussplatte ein etwa 1 *mm* dickes Kautschukscheibchen zu legen.

Zum Verschluss der Absorptionsröhren wendet Rob. Muencke**) eingeschliffene hohle Glasstopfen an, die eine seitliche Oeffnung haben. Diese letzteren sind genau in der Höhe der seitlichen Ansatzröhren der U förmigen Röhren angebracht und vermitteln deshalb bei entsprechender Stellung die Communication des Ansatzröhrchens mit dem Inneren des U-Rohres. Bei anderer Stellung des Stöpsels ist das U-Rohr dagegen vollständig nach aussen abgeschlossen.

Die Einrichtung ist, wie man sieht, vollkommen analog der von Chancel bei seinem Apparate zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen angewandten, die in dieser Zeitschrift **23**, 189 besprochen und abgebildet ist.

Eine selbstthätige Vorrichtung zum Filtriren und Auswaschen hat E. E. Robinson***) angegeben. Sie besteht aus einem Heber, der die Flüssigkeit in den Trichter fliessen lässt und der an dem unteren Ende des langen Schenkels durch ein Ventil geschlossen wird, sobald die Flüssigkeit in dem Trichter ein gewisses Niveau erreicht. Dieses Ventil ist hergestellt aus einem am Ende des langen Schenkels angebrachten Stückchen Kautschukschlauch, welcher etwas über das Glasrohr hervorragt, und einem kleinen Glaskölbchen, dessen Hals conisch ausgezogen ist und mit dieser Spitze in den Heber hineinreicht, während es sonst auf der Flüssigkeit in dem Trichter schwimmt. Mit dem Steigen des

*) Vergl. hierzu auch diese Zeitschrift **22**, 526.

) Chemiker-Zeitung **7, 294.

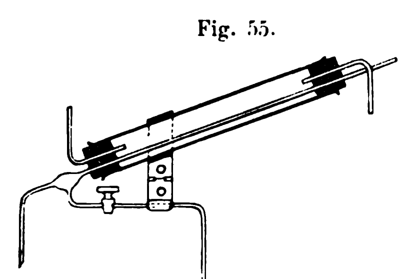
***) Chem. News **48**, 262.

Niveaus im Trichter wird dieser Schwimmer natürlich gehoben und schliesst zuletzt den Kautschukschlauch, an den er angedrückt wird, ab. Sinkt die Flüssigkeit, so öffnet sich der Heber wieder und lässt von neuem Flüssigkeit in den Trichter gelangen.

F. P. Dunnington *) beschreibt einen zum gleichen Zwecke dienenden Apparat, bei welchem in das Heberrohr ein kurzes, horizontales Stück Kautschukschlauch eingeschaltet ist. Der Trichter ist in einem an einem Wagebalken befestigten Ringe aufgehängt und der Wagebalkenarm drückt bei zu grosser Belastung des Trichters den Kautschukschlauch zusammen, so dass dadurch der Zufluss der Flüssigkeit unterbrochen wird. Damit diese Vorrichtung, die in ähnlicher Weise schon früherhin vorgeschlagen worden ist, genügend wirken kann, ist der Wagebalken mit einer aufwärts gehenden, langen Zunge mit Laufgewicht versehen, so dass, wenn der Trichter überhaupt niedersinkt, der Druck desselben auf den Kautschukschlauch noch durch das an dem langen Hebelarm wirkende Gewicht vermehrt wird.

Einen Kühler, welcher, ebenso wie der von Shenstone**) vor kurzem angegebene, den Vortheil bietet, dass man ihn, ohne an der Zusammenstellung des Apparates im ganzen etwas zu ändern, sowohl zum Destilliren als auch als Rückflusskühler verwenden kann, hat Ferdinand Simand***) angegeben. Die Einrichtung ist in Fig. 55 dargestellt, und daraus ohne weiteres verständlich.

Fig. 55.



Zur Darstellung reiner Salzsäure empfiehlt G. Giudice †) der zur Entwickelung benutzten Schwefelsäure eine kleine Menge eines oxydirenden Körpers (saures chromsaures Kali, übermangansaures Kali, Braunstein) zuzusetzen und das Gas, ehe es in Wasser geleitet wird, in einem geeigneten Waschapparat durch Quecksilber streichen zu lassen.

Es soll dabei durch das Oxydationsmittel die Bildung von schwefliger

*) American Chemical Journal **4**, 476.

) Vergl. diese Zeitschrift **23, 52.

***) Dingler's pol. Journ. **248**, 463.

†) Giorn. Farm. Chim. **31**, 297; durch Chemiker-Zeitung **6**, 908.

Säure durch etwa vorhandene organische Substanzen verhindert werden, ausserdem soll dadurch etwa vorhandenes Brom und Jod frei gemacht werden. Chlor, Brom, Jod und ebenso Arsenchlorid sollen dann von dem metallischen Quecksilber zurückgehalten werden.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Zur Bestimmung des Kalis und Natrons in Pflanzenaschen und ähnlichen Substanzen. Clifford Richardson*) weist darauf hin, dass die gebräuchliche Methode zur Abscheidung der Chloralkalien aus Pflanzenaschen dieselben leicht in nicht genügend reinem Zustande liefert, um aus ihrem Chlorgehalt das Verhältniss von Kali und Natron berechnen zu können. Es verbleiben nach Richardson bei den Chloralkalien häufig Phosphorsäure und Magnesia, und soll die letztere nur vollständig entfernt werden können, wenn keine starken Säuren zugegen sind. Zu diesem Zweck löst der Verfasser die Asche in Salpetersäure, dampft wiederholt unter Zusatz von Salpetersäure ein, um sicher alles Chlor zu entfernen, nimmt mit Wasser auf, fügt einige Gramm Oxalsäure hinzu, dampft wieder ein- oder zweimal auf dem Wasserbade ein und glüht gelinde. Der aus Carbonaten, Phosphaten und Sulfaten bestehende Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und durch ein möglichst kleines Filter filtrirt. Zu dem Filtrat fügt man einen geringen Ueberschuss von Barythydrat, kocht auf und filtrirt. Die Lösung enthält jetzt nur noch überschüssigen Baryt und die Alkalien als Hydroxyde. Um sicher etwa noch vorhandene Spuren von Magnesia zu entfernen, wird die Lösung abermals zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen, nicht mehr denn je 5 *cc*, Wasser ausgezogen und durch ein Filter von 7 *cm* Durchmesser filtrirt. Zu dem Filtrate fügt man kohlensaures Ammon, dampft zur Trockne ein, nimmt wieder mit Wasser auf und filtrirt in eine gewogene Platinschale. Durch Zusatz von Salzsäure werden jetzt die Carbonate in Chloride übergeführt. Zeigt sich nach dem Verdampfen und gelinden Glühen

*) American chemical Journal 3, 422.

ein kohliger Rückstand, so muss derselbe durch Filtration entfernt werden. Die sich nun ergebenden Chloralkalien sind vollständig rein und zur Bestimmung des Chlors geeignet.

Der Verfasser fand nach dieser Methode bei Pflanzenaschen in vielen Fällen weit niedrigere Gehalte an Natron, als frühere Analysen ergeben hatten. Er schreibt dies mit Recht dem Umstande zu, dass bei Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid in unreinen Chloralkalien sämmtliche Verunreinigungen mit als Natron berechnet werden.

Zur Erkennung und Bestimmung des Titans. Saure Titansäurelösungen nehmen, mit Wasserstoffhyperoxyd versetzt, eine gelbe bis tief rothgelbe Färbung an, ebenso färbt sich feste gefällte Titansäure beim Behandeln mit Wasserstoffhyperoxyd citronengelb. Auf diese Reaction machte zuerst Schönn in dieser Zeitschrift **9**, 41 und 330 aufmerksam und empfahl concentrirte Titansäurelösung als charakteristisches Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd. A. Weller*) hat nun die Reaction gleichfalls studirt und macht Mittheilungen über die Empfindlichkeit derselben. Einige Tropfen Wasserstoffhyperoxydlösung bringen in 1 *cc* einer schwefelsauren Lösung von Titansäure, 1 *mg* Titansäure enthaltend, eine orangerothe Färbung hervor und bewirken bei einem Gehalte von $^1/_{10}$ *mg* eine sehr deutliche, hellgelbe Färbung; erst bei einem Gehalt von etwa $^1/_{50}$ *mg* wird die Reaction unsicher. Die Reaction eignet sich daher sehr gut zur Auffindung kleiner Titansäuremengen in Mineralien, zumal nur wenige andere Substanzen in saurer Lösung ein ähnliches Verhalten zeigen. Der Verfasser hat die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die meisten seltenen Elemente untersucht und dabei gefunden, dass von diesen nur Vanadinsäure**) und Molybdänsäure***) eine ähnliche Färbung geben. Eine saure Lösung von vanadinsaurem Alkali nimmt auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd eine tiefrothe Farbe an; in genügender Verdünnung erscheint die Farbe jedoch nicht gelb, sondern bräunlich rosenroth. Diese Reaction ist eben so empfindlich, wie diejenige auf Titansäure; überschüssiges Wasserstoffhyperoxyd bewirkt jedoch eine theilweise Entfärbung.

Weniger empfindlich ist die Reaction auf Molybdänsäure; selbst eine sehr concentrirte, saure Lösung derselben färbt Wasserstoffhyper-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 2592.

) Vergl. G. Werther, Journ. f. prakt. Chem. **83, 195. — Diese Zeitschrift **1**, 72.

***) Vergl. Schönn, diese Zeitschrift **9**, 41.

oxyd nur dunkelgelb. Ein von der Titansäure und Vanadinsäure verschiedenes Verhalten zeigt die Molybdänsäure noch insofern, als alkalisch reagirende Lösungen derselben durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Wasserstoffhyperoxyd tief roth gefärbt werden, und weiter darin, dass die Färbung der Molybdänsäurelösungen nach kurzer Zeit unter lebhafter Gasentwicklung verschwindet. Bei einer Prüfung auf Titansäure dürfen daher Vanadinsäure, Molybdänsäure und Chromsäure nicht zugegen sein; handelt es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen, so ist selbstverständlich die Gegenwart von Eisen oder anderen ähnlich gefärbten Körpern gleichfalls nicht statthaft. Auf das eben beschriebene Verhalten der Titansäure gründet Weller eine colorimetrische Methode zur Bestimmung des Titans. Derselbe stellte sich zunächst eine Reihe von Normallösungen dar, und zwar benutzte er hierzu völlig reines Titanfluorkalium, von welchem er berechnete Mengen im Platintiegel mittelst Schwefelsäure zersetzte und die Lösung nach Zusatz einiger Cubikcentimeter Wasserstoffhyperoxyd mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen verdünnte. Die so dargestellten Lösungen enthielten im Cubikcentimeter 0,002 *g*, 0,001 *g*, 0,0005 *g* und so weiter immer weniger bis zu 0,00002 *g* Titansäure. Der Apparat, dessen sich der Verfasser bediente, bestand aus zwei dickwandigen, vierseitigen Flaschen von etwa 125 *cc* Inhalt; je zwei gegenüberliegende Seiten der sonst ganz geschwärzten Flaschen waren vollkommen parallel abgeschliffen und durch angekittete Spiegelglasplatten ersetzt. Die Dicke der von den Glasplatten eingeschlossenen Flüssigkeitsschichten, welche bei beiden Flaschen natürlich vollständig gleich war, betrug 35 *mm*. Der Verfasser stellte bei seinen Versuchen beide Flaschen in einen kleinen, innen und aussen geschwärzten Kasten, der so aufgestellt wurde, dass die hintere, aus geöltem Papier bestehende Wand dem vollen Tageslicht ausgesetzt war. An der vorderen Wand des Kastens waren zwei rechtwinklige Ausschnitte angebracht, durch welche die Beobachtung der gefärbten Flüssigkeiten erfolgte; oben war der Kasten offen, um die Flüssigkeiten mischen zu können.

Um nun mittelst dieses Apparates den Gehalt einer Titansäurelösung zu bestimmen, versetzt man dieselbe mit einigen Cubikcentimetern Wasserstoffhyperoxyd, verdünnt bis zu einem bestimmten Volumen und bringt einen gemessenen Theil der Lösung in die eine Flasche. In die andere Flasche wird eine der verdünnteren Vergleichslösungen gebracht und alsdann der zu untersuchenden Lösung aus einer Bürette so lange Wasser zugesetzt, bis beide Flüssigkeiten vollständig gleiche Färbung

zeigen. Der Gehalt an Titansäure berechnet sich einfach aus dem bekannten Gehalt der Vergleichslösung, der Menge der Probeflüssigkeit und dem zugesetzten Wasser.

Nach dem Verfasser lassen sich die Farbenunterschiede am besten bei verdünnten, hellgelben Lösungen wahrnehmen; er benutzte daher, wenn es sich nicht gerade um die Bestimmung grösserer Titansäuremengen handelte, Vergleichslösungen, die 0,0001 *g* und 0,00005 *g* Titansäure im Cubikcentimeter enthielten. Die Färbung der mit Wasserstoffhyperoxyd versetzten Titansäurelösungen nimmt mit der Zeit ab, namentlich wenn dieselben directem Sonnenlicht ausgesetzt sind; es ist daher zweckmässig, die Vergleichslösungen aus einer vorräthig zu haltenden concentrirteren Titansäurelösung von bekanntem Gehalt öfters neu zu bereiten.

Der Verfasser hat bei seinen Versuchen über den Einfluss, den fremde, ungefärbte Stoffe auf die Genauigkeit der Bestimmungen ausüben, gefunden, dass Wasserstoffhyperoxyd und Schwefelsäure ohne jeden wesentlichen Nachtheil in verhältnissmässig ziemlich grosser Menge zugegen sein können (10—15 *cc*), grössere Ueberschüsse derselben jedoch zu vermeiden sind.

Aehnliches gilt von Kali- und Ammonsalzen; kleine Mengen von Eisen sind nicht nachtheilig, da bei der starken Verdünnung der sauren Lösungen eine durch etwas Eisenoxyd hervorgerufene Färbung gar nicht in Betracht kommt. In manchen Fällen kann die Methode auch zur Bestimmung der Titansäure neben anderen Körpern dienen; so wandte der Verfasser die Methode mit bestem Erfolg bei Gegenwart von Zirkon an und hält sie auch für geeignet zur Bestimmung des Titans neben Niob und Tantal. Er hat jedoch mit den letztgenannten Elementen keine quantitativen Versuche angestellt.

Zur Elektrolyse des Wismuths. Die elektrolytische Bestimmung des Wismuths, welche nach C. Luckow*), Alex. Classen und M. A. von Reis**) und Schucht***) mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist, da das Wismuth sich nicht immer compact abscheidet, und leicht etwas Superoxyd an die positive Elektrode sich ansetzt,

*) Diese Zeitschrift **19**, 16.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14, 1622. — Diese Zeitschrift **21**, 256.

***) Diese Zeitschrift **22**, 492.

führen H. Wiley Thomas und Edgar F. Smith*) in der Lösung des Sulfats, in der alkalischen Lösung des citronensauren Salzes, oder in der Lösung des letzteren bei Gegenwart von freier Citronensäure aus. Die Verfasser wandten eine in 10 *cc* 0,03—0,04 *g* Wismuth und sehr wenig freie Schwefelsäure enthaltende Wismuthsulfatlösung an und brachten dieselbe in einen kleinen Platintiegel, der von einem starken, mit dem negativen Pol verbundenen Kupferdraht umgeben war. In den Tiegel tauchte ein mit dem positiven Pol verbundener Platindraht. Die Erzeugung des Stromes erfolgte durch eine dreizellige Kaliumbichromatbatterie und die Einwirkung dauerte 3 Stunden. Nach der Unterbrechung des Stromes wurde die Flüssigkeit rasch aus dem Tiegel entfernt und das Wismuth, welches sich vollständig und compact abgeschieden hatte, nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol getrocknet und gewogen. Bei Anwendung eines grösseren Flüssigkeitsvolumens, etwa 100 *cc* mit einem Gehalt an Wismuth von 0,03—0,04 *g*, brachten die Verfasser die Wismuthsulfatlösung in ein Becherglas, in welches der mit dem negativen Pol verbundene Platintiegel eingesenkt wurde, während der mit dem positiven Pol verbundene Platindraht bis unter den Tiegel geführt war. Der Strom wurde nach 5 Stunden unterbrochen; nach dieser Zeit hatte sich an der Aussenseite des Tiegels das Wismuth vollständig compact abgeschieden.

Dieselben günstigen Erfolge, wie mit Wismuthsulfatlösungen, erzielten die Verfasser mit Lösungen von citronensaurem Wismuthoxyd, die entweder mit Natronlauge oder mit Citronensäure versetzt waren.

Erwärmen beschleunigt die Fällung des Wismuths nicht. Nur in vereinzelten Fällen bei schwachem Strome zeigten sich Abscheidungen von Superoxyd, die jedoch immer vor Unterbrechung des Stromes wieder verschwanden.

Zur Bestimmung des Molybdäns. Otto Freiherr von der Pfordten**) hat die verschiedenen gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung des Molybdäns einer vergleichenden Prüfung unterworfen und die maassanalytische Bestimmungsmethode des Molybdäns mittelst übermangansauren Kalis zu einer gebrauchsfähigen umgestaltet.

---

*) American chemical Journal **5**, 114; von den Verfassern eingesandt.

) Inaugural-Dissertation. Vorgelegt der philosoph. Facultät der Universität München. Giessen 1883. Vom Verfasser eingesandt. — Vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch zu Berlin **15, 1925.

I. Gewichtsanalytische Methoden.

Zu den Analysen benutzte der Verfasser als Substanz das gewöhnliche molybdänsaure Ammon von der Formel $3 NH_4O, 7 MoO_3 + 4 HO$, welches er durch Umkrystallisiren gereinigt hatte.

a. Reduction der Molybdänsäure zu Metall.

C. Rammelsberg*) hat zuerst an Stelle der von H. Rose**) vorgeschlagenen Reduction der Molybdänsäure zu Oxyd (MoO_2) empfohlen, dieselbe mehrere Stunden in einem Platinrohre unter Durchleiten von Wasserstoff zu erhitzen und so zu Metall zu reduciren.

Auf ähnliche Weise führte H. Debray***) seine Atomgewichtsbestimmungen des Molybdäns aus und machte auf die Fehlerquelle aufmerksam, dass bei starkem Glühen die Molybdänsäure mitunter sublimirt, ehe der Wasserstoff reducirend eingewirkt hat. Er schlägt daher vor, die Molybdänsäure durch Glühen in einem Tiegel unter Zuleiten von Wasserstoff in eine niedrigere Oxydationsstufe überzuführen, diese erst in die Röhre einzufüllen und darin völlig zu Metall zu reduciren.

Von der Pfordten hat nun unter Vermeidung des Platinrohres die Methode wesentlich einfacher gestaltet.

Nach seinen Versuchen kann man die Reduction im Wasserstoffstrome unter Erhitzen mit einem guten Gasgebläse auch in einem Tiegel mit durchbohrtem Deckel in verhältnissmässig kurzer Zeit bewirken. Der Verfasser benutzte einen Platintiegel nebst Platindeckel, weil darin die Reduction etwas rascher von Statten geht; doch kann man auch einen Rose'schen Tiegel oder wenigstens einen Deckel von Porzellan verwenden.

Liegt zur Analyse molybdänsaures Ammon vor, so muss man dasselbe zunächst einige Stunden im Tiegel in ein auf 170° C. erwärmtes Luftbad bringen; man vermeidet hierdurch vollkommen das Spritzen beim nachherigen Erhitzen. Diese Temperatur von 170° C. ist jedoch ziemlich genau einzuhalten, da es scheint, dass beim Erhitzen auf etwas höhere Temperatur — über 200° C. — Spuren von Molybdänsäure wegsublimiren. Man erhitzt nun weiter den Tiegel in einem

*) Pogg. Annal. **127**, 281. — Diese Zeitschrift **5**, 203.

**) Dessen Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl., vollendet von R. Finkener, Bd. II, p. 356.

***) Compt. rend. **66**, 732. — Diese Zeitschrift **8**, 526.

sehr langsamen Wasserstoffstrome gelinde bis zur oberflächlichen Reduction. Um sich ganz vor Verlusten durch Sublimation sicher zu stellen, umwickelt man die Mündung des thönernen Wasserstoffzuleitungsrohres mit einem unten zu enger Spitze zulaufenden Platinblech, das in die Oeffnung des Deckels passt und mitgewogen wird. Nachdem man die Hitze allmählich gesteigert hat, bewirkt man die völlige Reduction zu Metall durch längeres Glühen mit dem stärksten Feuer eines guten Gasgebläses bei starkem Wasserstoffstrom Auf 0,2 *g* zu erwartendes Metall ist etwa ein halbstündiges Glühen erforderlich. Die Reduction ist beendet, wenn das Gewicht des Tiegels constant, respective sein Inhalt homogen grau gefärbt ist. Eine violette Schicht zeigt die Anwesenheit von Oxyd an; man bringt sie durch Umrühren näher an die Tiegelwände und vollendet dann die Reduction.

Die Tiegel sind gut durch Glühen an der Luft und nachherige successive Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak zu reinigen. Eine Spur Molybdän legirt sich augenscheinlich mit dem Platin, da die Tiegel eine geringe Gewichtszunahme zeigen; jedoch ist dies ohne Einfluss auf die Bestimmung. Die erhaltenen Resultate sind trotz Anwendung kleiner Mengen so scharf, dass sich die Methode auch zu Atomgewichtsbestimmungen vortrefflich eignet, wie aus folgenden Belegen hervorgeht:

Versuch 1 bis 3 wurden in Platin ausgeführt und der eingeleitete Wasserstoff auf das Sorgfältigste *) gereinigt.

Bei Versuch 4 wurde ein Rose'scher Tiegel benutzt und der Wasserstoff auf gewöhnliche Weise getrocknet.

Versuche:	Angew. Salz: $3 NH_4 O, 7 Mo O_3 + 4 HO$	Gefunden Mo:	Procente:
1.	0,4796	0,2608	54,379
2.	0,6916	0,3762	54.395
3.	0,4937	0,2685	54,385
4.	0,6266	0,3413	54,467
	Berechnet für Mo = 96	O = 16	54,369
	Mo = 95,9	O = 15,96	54,392
	Mo = 95,8	O = 15,96	54,366
	Mittel von Versuch 1 bis 3		54,386.

*) Er wurde geleitet durch und über übermangansaures Kali, Aetzkali, Chlorcalcium, glühendes Kupfer, Aetzkali, Phosphorsäureanhydrid; vergl. auch Moissan, Ann. chim. phys. [5] **25**, 404.

Diese Methode ist auf alle neutralen, Molybdänsäure enthaltenden Lösungen anwendbar, wenn man sie mit der zuerst von H. Rose*) auf das Molybdän angewandten Fällung mittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls verbindet.

Die auf die combinirte Methode bezüglichen Belege lasse ich folgen:

Versuche:	Angew. Salz:	Gefunden Mo:	Gefunden MoO_3:	Procente MoO_3:
1.	0,4124	0,2238	0,3357	81,40
2.	0,5309	0,2888	0,4332	81,59
3.	0,3964	0,2152	0,3228	81.43
4.	0.5189	0,2817	0,42255	81,43
5.	0,4116	0,2231	0.33465	81.30
6.	0,5130	0,2796	0,4194	81,75
		Mittel aus den Versuchen		81,48
	Berechnet für Mo = 96		Θ = 16	81,55.

b. Reduction des Molybdäntrisulfids zu Disulfid.

Diese Methode, welche sich vor Allem zur Analyse saurer, Molybdänsäure enthaltender Lösungen eignet, ist von L. Paul Liechti und Bernhard Kempe**) beschrieben und zu Atomgewichtsbestimmungen benutzt worden.

Zur Ausführung derselben übersättigt man die saure Lösung mit Ammoniak, setzt eine grosse Menge gelbes Schwefelammonium zu und lässt bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden stehen. Durch diese Operation wird das Molybdän völlig in Dreifach-Schwefelmolybdän übergeführt, welches im Ueberschuss des Schwefelammoniums mit tief braunrother Farbe löslich ist. Die so erhaltene Flüssigkeit zersetzt man durch rasches Zugiessen von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, sammelt den Niederschlag von Dreifach-Schwefelmolybdän und Schwefel auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter, wäscht ihn mit Schwefelwasserstoffwasser aus und trocknet ihn bei 100—105° C.***) bis zum constanten Gewicht.

Man führt nun einen gewogenen Theil des getrockneten Niederschlags

*) Dessen Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl., vollendet von R. Finkener, Bd. II, p. 356. — Vergl. auch R. Fresenius, quantitat. Analyse 6. Aufl., Bd. I, p. 377.

) Liebig's Ann. d. Chem. **169, 347.

***) Das Trocknen nimmt mindestens 2 Tage in Anspruch.

durch Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre in Zweifach-Schwefelmolybdän über und berechnet hieraus den Molybdängehalt.

Von der Pfordten erhielt unter Anwendung der Methode von Liechti und Kempe gute Resultate; er weist aber darauf hin, dass dieselbe viel mehr Zeit erfordere, als die Reduction zu Metall, und der Endpunkt der Reduction nicht so scharf zu erkennen sei. Nach seinen Versuchen darf man nämlich das erhaltene Zweifach-Schwefelmolybdän im Wasserstoffstrome nicht übermässig glühen, da sonst, besonders bei Anwendung eines Gebläses, das Gewicht constant und beträchtlich abnimmt, also partielle Reduction zu Metall eintritt. Begnügt man sich jedoch mit kürzerem Erhitzen mittelst eines einfachen Gasbrenners, so sind solche Verluste nicht zu befürchten.

Analytische Belege:

Berechnet:		Gefunden: nach der Methode von Liechti und Kempe		
MoO_3	81,55	81,45	81,72	81,57

Das von F. E. Zenker*) angegebene, dem eben besprochenen ähnliche Verfahren hat von der Pfordten gleichfalls geprüft.

Zenker fällt die Auflösung des Schwefelmolybdäns in überschüssigem Schwefelammonium, nachdem die Flüssigkeit roth geworden ist, mit Salzsäure, kocht bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht ihn mit heissem, etwas angesäuertem Wasser aus.

Von der Pfordten wich nun in so fern von der Vorschrift Zenker's ab, als er das Dreifach-Schwefelmolybdän mit reinem heissem Wasser auswusch. Er constatirte hierbei, übereinstimmend mit den Angaben von Berzelius, dass das Dreifach-Schwefelmolybdän in kaltem und noch mehr in heissem Wasser etwas löslich ist; es setzte sich bei seinen Versuchen nach mehrtägigem Stehen aus dem völlig klaren Filtrat stets ein geringer brauner Niederschlag von Schwefelmolybdän ab.

II. Maassanalytische Methode.

Ueber die Reduction der Molybdänverbindungen durch Zink auf nassem Wege und die nachfolgende Titration mit übermangansaurem Kali lagen bisher die widersprechendsten Angaben vor.

*) Journ. f. prakt. Chemie 58, 258. — Vergl. auch R. Fresenius, quantitat. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, p. 378.

F. Pisani*) deutete die Methode zuerst in einer kurzen Bemerkung ohne alle Zahlenbelege an. C. Rammelsberg**) führte weiter einen Versuch in salzsaurer Lösung aus, der ein annähernd auf Reduction zu Molybdänsesquioxyd stimmendes Resultat ergab. Später stellte Aug. Werncke***) ausführliche Versuche in schwefelsaurer Lösung an, welche die Unbrauchbarkeit der Methode zu beweisen schienen. Trotzdem empfahl sie nochmals J. Macagno†), während H. Schiff††) wiederum die Ungenauigkeit seiner Angaben nachwies.

So war weder das Product der Reduction der Molybdänsäure auf nassem Wege, noch die Anwendbarkeit einer darauf gegründeten Bestimmungsmethode sicher festgestellt. Die in salzsaurer Lösung angestellten Versuche konnten ferner einen unbedingten Anspruch auf Genauigkeit nicht machen, da dem störenden Einfluss der Salzsäure bei den Titrationen mit Chamäleonlösung nicht gesteuert worden war.

Von der Pfordten hat nun zunächst behufs Feststellung einer maassanalytischen Methode die Reductionsvorgänge eingehend studirt.

Im Allgemeinen wird Molybdänsäure durch Zink in salz- und schwefelsaurer Lösung gleich weit reducirt.†††)

Die Versuche wurden sämmtlich in kleinen Kölbchen mit Kautschukventilen ausgeführt.

Die Reduction der Molybdänsäure in schwefelsaurer Lösung erfolgt jedoch weit langsamer, als in salzsaurer; deshalb sind hier die Farbenübergänge am besten zu erkennen. Bringt man zu der farblosen Lösung eines molybdänsauren Salzes verdünnte Schwefelsäure und

*) Compt. rend. **59**, 301. — Diese Zeitschrift **4**, 420.

) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. **127, 281. — Diese Zeitschrift **5**, 203.

***) Diese Zeitschrift **14**, 1.

†) Gazz. chim. ital. **4**, 567. — Diese Zeitschrift **16**, 243.

††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **8**, 258. — Diese Zeitschrift **16**, 243.

†††) Der Verfasser beschränkte sich auf das Studium der reducirenden Einwirkung von Zink in saurer Lösung, da Versuche ihn gelehrt hatten, dass die Anwendung von Zinkstaub, Zinn, Cadmium (in Stangen und Pulver) u. s. w. keine Vortheile bietet, indem diese Reductionsmittel theils zu wenig energisch wirken, theils zu rasch angegriffen werden.

Mit amalgamirtem Zink erhält man die gleichen Resultate, wie mit gewöhnlichem, aber für den Vortheil eines verminderten Verbrauchs an Zink hat man den Nachtheil bedeutender Verzögerung des Processes.

Zink und erwärmt bis zur lebhaften Reaction, so wird die Flüssigkeit gelb, grün, roth, wiederum — jedoch dunkler — grün und endlich nach circa zweistündiger Einwirkung rothbraun. Ein weiterer Farbenwechsel findet nicht statt, und der letzte von grün zu rothbraun wird nur bei Anwendung sehr kleiner Substanzmengen (etwa 0,05 *g* molybdänsauren Ammons) erreicht. Bei grösseren entsteht lediglich die grüne Lösung, welche Werncke, der mit beträchtlichen Quantitäten arbeitete, für das Endproduct der Reduction hielt. Bei Anwendung verdünnter Salzsäure zeigen sich die gleichen Farbenerscheinungen, nur in rascherer Folge, aber auch hier ist die Reduction grösserer Mengen unvollständig. Ueberhaupt tritt leicht ein Verbrauch der Säure durch das Zink ein, ehe die Reduction beendet ist; es scheidet sich dann ein brauner Niederschlag ab, und man erhält keine stimmenden Zahlen.

Rasch und leicht dagegen findet die Reduction bei Anwendung stärkerer, am besten 27procentiger Salzsäure statt; auf diese Weise lassen sich noch 0,4 *g* molybdänsaures Ammon in etwa 15 bis 20 Minuten reduciren. Die Lösung wird jedoch am Schlusse nicht braunroth, sondern gelb, oft mit einem Stich in's Rothe. Die Farbenübergänge finden hier bei lebhafter Reaction so rasch statt, dass man die einzelnen Phasen des Processes kaum unterscheiden kann.

Titrirt man nun die so erhaltene Lösung auf die übliche Weise mit übermangansaurem Kali, indem man den Inhalt des Kölbchens in eine Schale ausspült, verdünnte Schwefelsäure und — bei Anwendung von Salzsäure zur Reduction — auch schwefelsaures Manganoxydul*) zufügt und sofort Chamäleonlösung einfliessen lässt, so ergeben die gelben, wie die braunrothen Endlösungen auf Sesquioxyd Mo_2O_3 übereinstimmende Zahlen. Auch hierbei zeigt sich ein Unterschied in der Wirksamkeit der beiden Säuren; hatte man zur Reduction Schwefelsäure angewendet, so geht der Uebergang in Molybdänsäure nur langsam von Statten, so dass man die Flüssigkeit stark umrühren muss, während bei Gegenwart von Salzsäure die Wiederoxydation rasch und leicht stattfindet.

Wenn die Reduction nicht bis zum Eintritt der gelben Färbung vorgeschritten, sondern nur die dieser unmittelbar vorhergehende grüne

---

*) Vergl. Cl. Zimmermann, diese Zeitschrift **21**, 108; F. Kessler, diese Zeitschrift **21**, 381.

Färbung erreicht war, so liefert die Titration zwar den theoretischen sehr nahe stehende, dieselben jedoch nie erreichende Resultate, wie sie auch Wernckc erhalten hat.

Durch diese Thatsachen war die Möglichkeit des Vorhandenseins eines niederen Oxyds in der reducirten Lösung nicht ausgeschlossen, da durch den Zutritt der Luft vor und während der titrimetrischen Operation eine Oxydation hätte stattfinden können.

Zur Entscheidung dieser Frage hat von der Pfordten die von Cl. Zimmermann*) zuerst auf die Uranverbindungen angewandte Methode, nach welcher man die noch heisse, reducirte Lösung in überschüssige Chamäleonlösung einträgt und mit einer empirischen Eisenvitriollösung zurücktitrirt, auf die Molybdänverbindungen übertragen. Schliesst man so die Möglichkeit der Oxydation aus, so zeigt sich, dass die rothbraunen und gelben Lösungen, welche, bei Luftzutritt titrirt, auf das Sesquioxyd stimmende Zahlen ergeben, noch weiter reducirt sind. Die übereinstimmenden, in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung erhaltenen Resultate ergeben für diese Oxydationsstufe des Molybdäns die Formel $Mo_5O_7 = 2\,Mo_2O_3 + MoO$.

Das Endproduct der Reduction der Molybdänsäure auf nassem Wege ist daher nicht das Sesquioxyd Mo_2O_3, sondern das Suboxyd Mo_5O_7.

Analytische Belege:

1 *cc* Chamäleonlösung $= 0,0003776\,g$ Sauerstoff.

1 *cc* Ammoniummolybdatlösung $= 0,0081959\,g$ MoO_3.

Die angewandte Schwefelsäure enthielt 7,5 % HO, SO_3.

« « Salzsäure « 27 « HCl.

Versuche	Salzlösung	HCl	SO_3	KO, Mn_2O_7	Procente Sauerstoff
1—3	5 *cc*	40 *cc*	—	19,3 — 19,4 *cc*	17,78 — 17,87
4—6	5 «	—	60 *cc*	19,3 — 19,4 «	17,78 — 17,87
7—8	10 «	40 *cc*	—	38,6 — 38,7 «	17,78 — 17,82
9—10	20 «	60 «	—	77,2 — 77,3 «	17,78 — 17,80
				Berechnet für Mo_2O_3	16,66
				« « Mo_5O_7	17,77
				« « Mo_3O_4	18,50

Die Lösung des Suboxyds wird an der Luft momentan zu Sesquioxyd oxydirt. Aber auch das Molybdänsesquioxyd wird in geringem

*) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 64.

Maasse durch den Sauerstoff der Luft weiter oxydirt*); denn nur wenn die Reduction schon bis zum Suboxyd weitergeschritten war, erhält man bei der Titration an der Luft genau auf das Sesquioxyd stimmende Zahlen.

Auf die im Vorhergehenden beschriebene Reduction der Molybdänsäure gründet nun von der Pfordten seine maassanalytische Methode. Da das Molybdänsuboxyd $Mo_5 O_7$ wegen seiner grossen Veränderlichkeit zu leicht Fehlerquellen bieten würde, legt es der Verfasser nicht seiner Methode zu Grunde, sondern reducirt zwar in salzsaurer Lösung vollständig, titrirt aber in gewöhnlicher Weise bei Luftzutritt, wobei das gebildete Suboxyd vor der Titration in Sesquioxyd übergeht, und hat daher bei der Berechnung die letztere Reductionsstufe in Betracht zu ziehen.

Zur Ausführung versetzt man das in wenig Wasser gelöste Salz — etwa 0,3 *g* MoO_3 enthaltend — mit 50—60 *cc* 27 procentiger Salzsäure und fügt 8—10 *g* Zink in Stangenform und möglichst grossen Stücken hinzu, dessen etwaiger Eisengehalt durch Titration festgestellt ist. Die eintretende Reaction ist eine lebhafte; hat die Lösung die gelbe Farbe angenommen, wozu oft ein Erwärmen unnöthig ist, so kühlt man das Kölbchen ab, bevor alles Zink verbraucht ist, und spült seinen Inhalt in eine Porzellanschale, in welcher sich etwa 40 *cc* verdünnte Schwefelsäure und 20 *cc* einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul befinden, welch' letztere im Liter 200 *g* schwefelsaures Manganoxydul enthält.**) Alsdann verdünnt man stets mit dem gleichen Volumen Wasser — etwa einem Liter — und lässt sofort aus einer Pipette eine grössere Anzahl Cubikcentimeter verdünnter Chamäleonlösung zufliessen. Man titrirt endlich unter starkem Umrühren bis zum Eintritt einer Rosafärbung und zieht von der verbrauchten Menge Chamäleonlösung die für das im Zink befindliche Eisen und die Färbung der Wassermenge gebrauchten Antheile ab.

Die Resultate sind genau. Als Mittel von 14 Beleganalysen ergab sich 81,52 % MoO_3 (Maximum 81,78 %, Minimum 81,28 %); berechnet 81,55 %.

---

*) Vergl. Werncke, diese Zeitschrift **14**, 7.

**) Die Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul muss natürlich frei von Eisenoxydulsalz sein, was man leicht durch Abdampfen der Salzlösung mit Salpetersäure erreichen kann.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure. Otto Freiherr von der Pfordten*) verbindet die im vorigen Abschnitt besprochene maassanalytische Bestimmung der Molybdänsäure mit der Fällung der Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon und erhält so ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure.

Eine ähnliche Methode empfahl bereits J. Macagno**), doch wurden seine Versuche von H. Schiff***) als ungenau zurückgewiesen.

Von der Pfordten fällt zunächst die Phosphorsäure auf bekannte Weise mittelst molybdänsauren Ammons. Die Lösung dieses Reagens', das man am besten nach R. Fresenius'†) Vorschrift bereitet, muss ganz klar und eventuell von dem sich darin bildenden, kürzlich als ein Hydrat der Molybdänsäure erkannten, ††) gelben Bodensatz abfiltrirt sein. Die Abscheidung des Niederschlags bewirkt man, indem man das die Flüssigkeit enthaltende Becherglas einige Zeit über einem Wasserbad erwärmt; er ist so völlig frei von beigemengter Molybdänsäure. Das erhaltene phosphorsaure Molybdänsäure-Ammon wäscht man auf der Saugpumpe mit einer nahezu gesättigten Lösung von reinem schwefelsaurem Ammon aus, bis ein Tropfen des Filtrats mit Schwefelammonium und verdünnter Säure versetzt, keine dunkle Färbung †††) mehr gibt. Man löst dann den Niederschlag auf dem Filter in nicht zu viel Ammoniak auf, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen und verwendet von dieser Lösung so viele Cubikcentimeter zur Reduction, dass darin höchstens 0,3 *g* MoO_3 enthalten sind. Die Anzahl der abpipettirten Cubikcentimeter soll jedoch nicht mehr als 30 betragen, da andernfalls die Flüssigkeit zu verdünnt wird.

Alsdann reducirt man mit Zink und Salzsäure auf die oben angegebene Weise.

Man führt mit derselben ammoniakalischen Lösung mehrere Titra-

---

*) Inaugural-Dissertation. Vorgelegt der philosoph. Facultät der Universität München. Giessen 1883. Vom Verfasser eingesandt. — Vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **15**, 1929.

) Gazz. chim. ital. **4, 567. — Diese Zeitschrift **16**, 243.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **8**, 258. — Diese Zeitschrift **16**, 243.

†) Vergl. dessen qual. Analyse 14. Aufl., p. 76.

††) Parmentier, Compt. rend. **95**, 839. — Vergl. auch M. Jungck, diese Zeitschrift **15**, 290, und H. Uelsmann, diese Zeitschrift **16**, 52.

†††) Diese Reaction auf Molybdän ist so empfindlich, dass man einen schwachen, hellbräunlichen Schimmer ohne Nachtheil vernachlässigen darf.

tionen aus und nimmt das Mittel als Wahrheit an; aus der zur Oxydation verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung berechnet sich zunächst die vorhandene Molybdänsäure und weiterhin die Phosphorsäure.

Die Versuche des Verfassers weisen auf eine solche Zusammensetzung des phosphorsauren Molybdänsäure-Ammonniederschlags hin, wie sie R. Finkener*) und Henry Pemberton jun.**) angegeben haben und lassen ein constantes Verhältniss von $24 MoO_3$ auf $1 PO_5$ bei wechselndem Ammoniak- und Wassergehalt annehmen, welches auch den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt wurde.

1 *cc* Chamäleonlösung = 0,0007585 *g* Sauerstoff
« « = 0,004551 *g* MoO_3
« « = 0,0001869 *g* PO_5

Angewandt $2 NaO, HO, PO_5 + 24 aq$	Gebraucht KO, Mn_2O_7	Gefunden PO_5	
0.5848 *g*	30,8 *cc*	0,1152 *g*	19,71 %
0,5848 «	31,1 «	0,1160 «	19,83 «
0,5848 «	31,3 «	0,1167 «	19,95 «
0,5848 «	31,0 «	0,1156 «	19,77 «
0,3902 «	20,5 «	0,0766 «	19,66 «
0,7804 «	41,6 «	0,1555 «	19,92 «
0,1951 «	20,6 «	0,0385 «	19,73 «
		Berechnet	19,83 «

Die Lösung wurde stets auf 500 *cc*, nur im letzten Fall auf 250 *cc* verdünnt und davon jedesmal 25 *cc* zu einer Reduction angewandt. Die gewichtsanalytische Bestimmung ergab genau das theoretisch berechnete Resultat.

Ein phosphorsaures Eisenoxyd enthielt nach der gewichtsanalytischen Bestimmung 35,99 % PO_5; maassanalytisch ergab sich 35,85 bis 35,97 %.

Ein Guanosuperphosphat enthielt gewichtsanalytisch 21,85 % PO_5; maassanalytisch ergab sich 21,79 bis 21,88 %.

Diese Methode ist in allen Fällen anwendbar, in denen die Abscheidung der Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammons statthaben

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin. **11**, 1638. — Diese Zeitschrift **21**, 567.

) Chem. News **46, 4. — Diese Zeitschrift **23**, 69.

kann. Der Verfasser empfiehlt sie besonders zur Anwendung bei Gegenwart der Körper (Eisen, Aluminium u. s. w.), deren Vorhandensein bisher ein titrimetrisches Verfahren ausschloss, da sie gerade in diesen Fällen sich vor der sonst üblichen gewichtsanalytischen Methode durch den Vorzug grösserer Raschheit der Ausführung auszeichne und daher bei häufigerer Anwendung eine bedeutende Erleichterung biete.

Zur Bestimmung des Chlors, der Schwefelsäure und des Chroms bei Gegenwart von organischen Substanzen theilt Charles T. Pomeroy*) eine Methode mit, welche ihm sehr zufriedenstellende Resultate geliefert hat. Die Bestimmung des Chroms neben organischen Substanzen ist nur ausführbar, wenn dieselben durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter zerstört werden. Da sich hierbei ein Theil des Salpeters in salpetrigsaures Salz verwandelt, so wird nach dem Ansäuern ein Theil der Chromsäure reducirt werden und sich Chromchlorid bilden, wodurch die Bestimmung des Chlors mittelst Silberlösung beeinträchtigt wird.**) Ebenso wird die Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Chromsäure ungenau. Es ist daher nöthig nach Zerstörung der organischen Substanzen das Chrom vollständig in Chromoxydsalz überzuführen und zu entfernen, ehe man Chlor und Schwefelsäure bestimmt. Da nun hier weder die Reduction mit Salzsäure und Alkohol, noch mit Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure möglich ist, so führt der Verfasser dieselbe mit salpetrigsaurem Salz und Salpetersäure aus.

Die Wasserlösung der Schmelze wird mit salpetrigsaurem Kali, Natron oder Ammon und überschüssiger Salpetersäure versetzt. Nach ungefähr zwölfstündigem Stehen in der Kälte wird mit Ammoniak übersättigt, gekocht und das gefällte Chromoxydhydrat wie gewöhnlich bestimmt. Nachdem das Filtrat wieder mit Salpetersäure angesäuert worden ist, wird die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt gefällt. Es ist nöthig den schwefelsauren Baryt durch Umschmelzen mit kohlensaurem Natron und nochmalige Fällung der Schwefelsäure zu reinigen. Im Filtrate vom schwefelsauren Baryt bestimmt man nach gewöhnlicher Methode das Chlor.

Handelt es sich nur um die Bestimmung der Schwefelsäure und des Chroms, so kann man die Reduction der Chromsäure mittelst salpetrig-

*) American chemical Journal 5, 41; von dem Verfasser eingesandt.

**) Vergl. R. Fresenius, quantitat. Analyse 6. Aufl., Bd. I, p. 473.

sauren Salzes und Salpetersäure unter Kochen vornehmen; sie erfolgt in diesem Falle sofort.

Der Verfasser empfiehlt seine Methode gleichfalls zur Untersuchung des käuflichen Chromgelbs. Nach seinen Angaben soll das Blei, wenn auch als Sulfat oder Chlorid vorhanden, nach Zufügen einer genügenden Menge salpetrigsauren Natrons und Salpetersäure und Kochen vollständig in Lösung übergehen.

Das zur Ausführung seines Verfahrens erforderliche, Chloride und Sulfate nicht enthaltende, salpetrigsaure Natron stellt Pomeroy dar, indem er reinen Salpeter einige Zeit in einem verschlossenen eisernen Gefäss auf Rothgluth erhitzt, die Masse in Wasser löst und die so erhaltene Lösung filtrirt.

Rohes salpetrigsaures Natron reinigt er, indem er es in Wasser löst, die Lösung filtrirt, vorhandene Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt und diesen wieder mit kohlensaurem Natron ausfällt, das Filtrat mit Salpetersäure ansäuert und nun unter Zufügen kleiner Mengen Salpetersäure so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit frei von Salzsäure ist. Man neutralisirt dann mit kohlensaurem Natron und lässt krystallisiren.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Als Reaction auf Alkohol ist vorgeschlagen worden, die zu prüfende Substanz mit einer Lösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure zusammenzubringen. Es tritt dann bei Gegenwart von Alkohol eine schöne blaue Färbung ein. Wie bereits in dieser Zeitschrift **21**, 576 berichtet, gelingt nach den Versuchen von Tumsky die Reaction jedoch nur, wenn der Alkohol gegenüber dem vorhandenen Wasser erheblich vorwaltet.

J. H. Gladstone und Alfred Tribe*) haben nun neuerdings gezeigt, dass auch, selbst wenn die Blaufärbung eintritt, hieraus noch keineswegs auf die Anwesenheit von Alkohol geschlossen werden darf, da auch eine ganze Reihe von anderen reducirenden Substanzen mit

*) Journal of the chemical society **43**, 346.

Molybdänsäure und Schwefelsäure die blaue Färbung geben, so dass die Reaction als in jeder Hinsicht unzuverlässig bezeichnet werden muss.

Eine Farbenreaction des Amylalkohols hat Vitali*) mitgetheilt. Während viel concentrirte Schwefelsäure mit einer kleinen Menge von Amylalkohol eine rothe, allmählich intensiver werdende und beim Erhitzen in braunroth übergehende Färbung annimmt, tritt bei Anwesenheit von einer grösseren Amylalkoholmenge eine ganz andere Farbenreaction ein.

Gleiche Volumina Amylalkohol und Schwefelsäure erzeugen bei gewöhnlicher Temperatur eine schmutzigrothe Färbung. Wird nun noch einmal das nämliche Volumen Amylalkohol zugesetzt, so wird die Farbe kirschroth, dann violett. 5—6 weitere Volumtheile Amylalkohol rufen eine azurblaue Farbe hervor und noch mehr Amylalkohol gibt schliesslich eine grüne Färbung. Durch Zusatz von Aether treten die Farbenerscheinungen noch brillanter auf.

Dampft man die grüne Flüssigkeit ab, so nimmt sie namentlich an den Wandungen wieder eine blaue und violette Farbe an.

Ueberschichtet man eine kleine Menge von Schwefelsäure mit Amylalkohol und rührt dann vorsichtig die Schwefelsäure mit einem Glasstabe auf, so treten, da immer mehr Amylalkohol sich mit der Schwefelsäure mischt, die Farben ganz in der angegebenen Reihenfolge auf. In letzterer Weise kann man die Reaction benutzen um den bei der Prüfung des Alkohols auf Fuselöl nach Betelli**) erhaltenen Abdampfungsrückstand der Chloroformausschüttelung wirklich als Amylalkohol zu charakterisiren.

Zum Nachweis von Glycerin und von Holzzellstoff benutzt C. Reichl***) die Farben, welche diese Substanzen bei der Behandlung mit Pyrogallussäure und Zinnchlorid annehmen. Wird eine kleine Menge der auf Glycerin zu prüfenden Substanz mit wenig Pyrogallussäure und mehreren Tropfen Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, gekocht, so tritt bei Anwesenheit der geringsten Menge Glycerin eine deutliche Rothfärbung ein. Setzt man nun Zinnchloridlösung zu, so entsteht eine schön violettrothe Färbung. Kohle-

---

*) L'Orosi **6**, 327, durch Archiv der Pharmacie [3. R.] **21**, 964.

) Vergl. diese Zeitschrift **14, 197.

***) Ber. d. österr. chemischen Gesellschaft 1883 p. 6. — Dingler's polyt. Journal **148**, 259.

hydrate und gewisse Alkohole dürfen nicht zugegen sein, da sie ähnliche Färbungen erzeugen.

Holzzellstoff wird beim Kochen mit Pyrogallussäure und Zinnchlorid schön violett gefärbt, während reine Cellulose durch diese Reagentien nicht gefärbt wird.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen hat W. Bettel eine Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens angegeben, über welche ich in dieser Zeitschrift **21,** 583 berichtet habe.

H. Bungener und L. Fries*) haben den von Bettel angewandten Apparat etwas abgeändert, indem sie den etwas längeren Hals der Kupferflasche statt mit einer einfachen, mit Wasser gefüllten Rinne mit einem kleinen Blechkühler umgeben und die aus der Flasche austretenden Gase und Dämpfe durch ein in seinem unteren Theile mit Glaswolle gefülltes, eigenthümlich geformtes Glasrohr leiten, in dem sich ein Theil des Wassers verdichtet, welches allen etwa mitgerissenen Natronstaub zurückhält. Statt des von Bettel angegebenen Nachfüllens von Wasser, lassen die Verfasser einfach durch Abkühlung dieses condensirte Wasser wieder in den Apparat zurücksaugen. Es muss aber, damit dies nicht zu früh geschieht, während das Gefäss noch über 100° heiss ist, der Wasserstoffstrom bedeutend verstärkt werden.

Welche Uebelstände des ursprünglichen Bettel'schen Verfahrens die Verfasser veranlasst haben, diese Modificationen anzubringen, die jedenfalls keine Vereinfachungen sind und zum Theil die Aufmerksamkeit in hohem Maasse in Anspruch nehmen, wenn keine Explosion eintreten soll, ist aus der mir zugänglichen Quelle nicht ersichtlich.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Eine colorimetrische Bestimmung des Traubenzuckers neben Rohrzucker benutzt A. Vivien**) in den Fällen, in welchen die vorhandene Traubenzuckermenge weniger wie 0,1 % beträgt. Löst man 10 *g* des

---

*) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1883 p. 40. — Repertorium der analyt. Chemie **3.** 71.

) Sucrerie indigène **21, 3. — Dingler's polytechn. Journal **250,** 133.

zu untersuchenden Zuckers in 200 *cc* Wasser, versetzt mit 10 *cc* einer Kupferlösung, zu deren Reduction 10 *mg* Traubenzucker nöthig sind, und kocht, so tritt nur dann, wenn mindestens 10 *mg* d. h. 0,1 % Traubenzucker vorhanden ist, völlige Entfärbung ein. Solche und grössere Mengen können wie gewöhnlich bestimmt werden. Sind aber nur kleinere Mengen vorhanden, was eben an der nicht vollständigen Entfärbung erkannt wird, so vergleicht man die Färbung der Probe mit der von 10 gleich behandelten Flüssigkeiten, von denen die eine gar keinen und jede folgende Probe je ein Milligramm Traubenzucker mehr enthält als die vorhergehende.

Zur Bestimmung des Gerbstoffs ist schon von verschiedenen Seiten ein Titriren mit Leimlösung vorgeschlagen worden. Die Methode hat namentlich den Uebelstand, dass sich der Niederschlag von gerbsaurem Leim sehr schwer abfiltriren lässt und man so nur schwierig eine klare Lösung erhält, in der man durch Zusatz weiterer Leimlösung prüfen kann ob der Endpunkt erreicht ist.

Eine Verbesserung dieses Verfahrens ist zuerst von Fr. Schulze*) und dann von A. Lehmann**) vorgeschlagen worden. Sie besteht in dem Zusatz einer Salmiaklösung, welche eine viel bessere Abscheidung des Niederschlages herbeiführen soll.

Edwin Johanson***) hat nun mitgetheilt, dass die Fällung durch Leimlösung noch viel vollständiger und in für das Filtriren geeigneter Weise stattfindet, wenn ausser der Salmiaklösung noch eine geringe Menge schwefelsaures Chromoxyd oder Chromalaun zugesetzt wird.†)

Der Verfasser verfährt im wesentlichen vollständig wie A. Lehmann, nur setzt er der Salmiak enthaltenden Leimlösung auf 100 *cc* 5—8 Tropfen einer Lösung von 1 Theil schwefelsaurem Chromoxyd in 25 Theilen Wasser zu.

Zur Prüfung, ob der Endpunkt erreicht ist, filtrirt er kleine Mengen in zwei gleich weite Reagensgläser, setzt zu der einen Probe einige Tropfen Leimlösung und beobachtet ob die beiden Flüssigkeiten, wenn

*) Diese Zeitschrift **5**, 455; vergl. auch Salzer, diese Zeitschrift **7**, 70.

) Diese Zeitschrift **21, 414.

***) Pharmaceut. Zeitschrift f. Russland **22**, 577.

†) Ein Zusatz von Thonerdealaun ist schon früher von Müller (Dingler's polyt. Journal **151**, 69) empfohlen worden. Vergl. auch Gauhe, diese Zeitschrift **3**, 125.

man durch sie hindurch nach einem schwarzen Glanzpapier sieht, verschieden erscheinen oder nicht. So lange noch ein Niederschlag entsteht, giesst man die Proben und das Waschwasser vom Auswaschen der kleinen Filterchen wieder zur Hauptprobe.

Die Gegenwart von freien Pflanzensäuren, wie Essigsäure oder Weinsäure, scheint zwar auf das Endresultat ohne Einfluss zu sein, aber doch den Niederschlag weniger grossflockig zu machen und dadurch zu veranlassen, dass die Flüssigkeit am Anfang nicht klar durch's Filter geht. Johanson räth daher die Flüssigkeit eventuell vorher zu neutralisiren.

Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass während die Methode bei Gallusgerbsäure und Eichenrindengerbsäure sehr gute Resultate gab, in einem Kaffeeextract überhaupt keine Fällung durch die Leimlösung hervorgebracht wurde, so dass sich auf diese Weise die Kaffeegerbsäure nicht bestimmen lässt. Es weist dies darauf hin, dass man natürlich auch bei dieser Gerbstoffbestimmungsmethode nur Gerbsäuremengen derselben Art mit einander vergleichen darf.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Prüfung der Milch. D. Fuchs*) hat bekanntlich darauf aufmerksam gemacht, dass ein Salpetersäuregehalt der Milch den stattgehabten Zusatz unreinen, salpetersäurehaltigen Wassers zur Milch erkennen lasse. Eine weitere Ausarbeitung dieser Methode zum Nachweise zugesetzten Wassers, welche auch auf den Nachweis von Ammoniak und salpetriger Säure Rücksicht nimmt, gibt J. Uffelmann.**) Nach ihm werden 350 *cc* Milch mit verdünnter Essigsäure bis zur völligen Ausfällung des Caseïns versetzt und filtrirt. 100 *cc* dieses Filtrates versetzt man mit 3 Tropfen Salzsäure, erhitzt bis zum Aufsieden, lässt erkalten und filtrirt. 50 *cc* des neu gewonnenen Filtrates werden mit reiner Kalilauge schwach alkalisch

*) Diese Zeitschrift **21**, 283.

) Zeitschr. f. öffentl. Gesundheitspflege **15; Pharm. Centralhalle **24**, 480.

gemacht, filtrirt, destillirt und das Destillat mit Nessler's Reagens geprüft; zu den anderen 50 *cc* setzt man Natronhydrat- und Carbonatlösung, filtrirt und prüft nun auch hier mit Nessler's Reagens. Den Rest der vom Essigsäure-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit kocht man, filtrirt und prüft 30 *cc* mit Metaphenylendiamin (Diamidobenzol), *) andere 30 *cc* mit Jodzinkstärkekleister auf salpetrigsaure Salze; den Rest benutzt man zum Nachweis der Nitrate mit Diphenylamin.**) Etwas krystallisirtes Diphenylamin wird in einer weissen Schale in etwa 1,5 *cc* concentrirter reiner Schwefelsäure gelöst und dazu werden 3—4 Tropfen des Milchfiltrates gesetzt. Bei Anwesenheit von viel Salpetersäure bildet sich fast augenblicklich eine blaue Zone, welche sich schnell vergrössert; bei wenig Salpetersäure erscheint die Färbung erst nach einiger Zeit. Tritt die blaue Färbung nicht ein, so wiederholt man den Versuch zuerst mit dem auf $^1/_3$, dann auf $^1/_7$ und schliesslich mit dem auf $^1/_{10}$ seines ursprünglichen Volumens eingedampften Milchfiltrat. Weder Ammoniak noch salpetrige Säure oder Salpetersäure sind in normaler Milch vorhanden, wohl aber können dieselben durch Zusatz schlechten Brunnenwassers in dieselbe gelangen.

Cacao und Chocolade hat Boussingault***) in längerer Abhandlung, die jedoch analytisch Neues nicht enthält, bearbeitet. Ich begnüge mich, auf diese Arbeit aufmerksam zu machen.

In einer früheren Veröffentlichung hat bekanntlich E. Herbst †) den Schmelzpunkt reinen Cacaofettes (entgegen den Angaben der Lehrbücher) nicht zu 27—31 ° C., sondern zu 21 ° C. angegeben. Diese auffällige Angabe veranlasste mich, eine Reihe von Aetherextracten käuflicher Cacaopräparate, sowie zur Controle die Aetherextracte aus ganz gekauften, ungerösteten beziehungsweise selbst gerösteten Cacaobohnen zu prüfen. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Das	Aetherextract	roher Cacaobohnen	schmolz	b.	29,3° C.,	Mittel	aus	6	Best.
«	«	gebrannter «	«	«	28,9	«	«	4	«
«	«	aus käufl. entöltem Cacao	«	«	25,6	«	«	3	«
«	«	« « Cacao	«	«	30,9	«	«	3	«
«	«	« « Vanillechocol.	«	«	28,3	«	«	3	«
«	«	« « Chocolade	«	«	27,9	«	«	2	«

*) Vergleiche diese Zeitschrift **17**, 369; **18**, 127, 535.

) Siehe diese Zeitschrift **11, 461; **20**, 338.

***) Annales de Chim. et de Phys. [5 sér.] **28**, 433.

†) Diese Zeitschrift **22**, 278.

Alle Bestimmuugen sind im Capillarrohr ausgeführt. H. Hager gibt in seinem Commentar zur Pharmacopöe als Schmelzpunkt des Cacaoöles 25°, als Erstarrungspunkt desselben 20° C. an. Schädler, Technologie der Fette und Oele S. 595 sagt, der Schmelzpunkt (des Cacaoöles) liegt unter 30° C., bei einigen Sorten schon bei 25°, der Erstarrungspunkt ist bei 20,5° C. und findet dabei eine Erwärmung auf 26—26,5° C. statt. Hiernach muss ich die Angabe von Herbst über den Schmelzpunkt reinen Cacaofettes für unrichtig halten; vielleicht bezieht sich dieselbe auf Aetherextracte aus Chocoladen mit Zusatz von Sesamöl, welches nach Herbst zugesetzt wird, um dem Bruche derselben ein glattes Aussehen zu geben. W. L.

Bei der Untersuchung von Zuckerwaaren und **Fruchtsyrupen,** welche durch Einkochen saurer Flüssigkeiten mit Rohrzucker hergestellt werden, fand Edwin Johanson*) 15—20 und mehr Procent des Zuckers in reducirenden Zucker **) verwandelt. 5 *g* frisch dargestellter Himbeersaft, mit einem Säuregehalt von 3,94 % auf Citronensäure (oder 2,75 % auf Aepfelsäure) berechnet und 4,17 % reducirendem Zucker (Traubenzucker) wurden mit 9 *g* eines 0,83 % reducirenden Zucker enthaltenden Rohrzuckers durch nur einmaliges Aufkochen zu Himbeersyrup gemischt. Dieser Syrup enthielt nunmehr 0,4166 *g* reducirenden Zucker, es hatten sich durch das Aufkochen 0,1333 *g* desselben neu gebildet. Bei einem Versuch mit selbst dargestelltem Aepfelsaft, welcher auf Citronensäure berechnet 2,68 % (oder 1,62 % Aepfelsäure) und 4,35 % reducirenden Zucker enthielt, wurden unter genau denselben Verhältnissen wie im vorigen Versuch 0,1428 *g* reducirender Zucker neu gebildet. Bei Versuchen, bei welchen Säurelösungen mit Rohrzucker längere Zeit eingekocht wurden, ergab sich, dass bis zu 50 % des Zuckers invertirt wurden.

Die Beobachtung, dass beim Kochen von Fruchtsäften Zucker invertirt wird, ist nicht neu; ich bemerke jedoch noch, dass bei Berechnung der angegebenen Aciditäten jedenfalls ein Irrthum obgewaltet hat, denn das Aequivalent der zweibasischen Aepfelsäure $C_4 H_6 O_5 = \frac{134}{2} = 67$ ist von dem Aequivalent der dreibasischen Citronensäure $C_6 H_8 O_7 = \frac{192}{3} = 64$ oder $C_6 H_8 O_7 + H_2 O = \frac{210}{3} = 70$ keineswegs so verschie-

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland **22**, 545.

**) Mit Fehling's Lösung titrirt.

dass die 3,94 % respective 2,68 % Citronensäure entsprechenden
…litäten sich auf 2,75 % respective 1,62 % Aepfelsäure umrechnen
…ssen, vielmehr würden 3,94 % krystallisirte Citronensäure 3,77 %
…epfelsäure und 2,68 % krystallisirte Citronensäure 2,57 % Aepfelsäure
…ntsprechen. Den Zahlen nach hat Verfasser zunächst die Molekular-
gewichte mit den Säureäquivalenten verwechselt. Ob aber bei Berech-
nung der letzteren überhaupt auch nur die Basicität der erstangeführten
Citronensäure berücksichtigt ist, kann nicht beurtheilt werden. W. L.

Untersuchung des Bieres. Nach Edwin Johanson*) ist der
Genuss von jungem Bier geradezu gesundheitsgefährlich, so dass es also
von besonderem Werthe erscheint, das Alter eines Bieres bestimmen
zu können. Die hierzu wohl gebrauchte Lösung von schwefelsaurem
Eisenoxyd,**) welche in vollkommen vergohrenem Bier einen sich rasch
absetzenden Niederschlag geben soll (während derselbe in jüngeren
Bieren längere Zeit in Suspension verbleibt), erwies sich nach dem
Verfasser als nicht geeignet, denn mehrere Bierproben liessen sehr ver-
schieden und keineswegs im Verhältniss zum Bieralter die Nieder-
schläge zusammensinken. Dagegen fand derselbe nach zahlreichen
wenig befriedigenden Versuchen, welche in verschiedenen Richtungen
angestellt waren, dass junges Bier durch Kaliumquecksilberjodid nur
wenig getrübt wurde, während dasselbe Bier nach dreimonatlichem
Lagern mit dem genannten Reagens flockige Niederschläge lieferte.
Auch Kaliumwismuthjodid gab mit jungem (mit etwas Schwefelsäure an-
gesäuertem) Bier schwache Trübung, mit älterem eine starke. Lösungen
von salpetersaurem Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid,***) schwefel-
saurem Eisenoxyd, Tannin, †) Zinnchlorür, molybdänsaurem Ammon,
Uranylacetat, Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium,
Brombromkalium, Kaliumcadmiumjodid verhielten sich ähnlich. Mit
Pikrinsäure und Phosphorwolframsäure wurden keine befriedigenden Re-
sultate erhalten.

Verfasser hat nun in vielen Versuchsreihen das Verhalten dies…
Reagentien gegen Bier verschiedenen Alters geprüft und glaubt, d…
besonders das Kaliumsquecksilberjodid,††) vielleicht auch das Uranac…
… lösliche Niederschläge, erwi…

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland **22**, 473.

) Vergleiche diese Zeitschrift **14, 213.

***) Dieses Reagens gab in Essigsäure lösliche Niederschläge.
also für die Bieruntersuchung nicht weiter geeignet.

†) Gibt gleichfalls in Essigsäure lösliche Niederschläge.

… auch in verdünnterer Lösung, als er selbst sie anwe…

zu einer brauchbaren Bestimmung des Alters bestimmter Biersorten sich eignen dürfte.

Zur Ausführung der Versuche mit Kaliumquecksilberjodid wurden am besten 25 *cc* des zu untersuchenden Bieres mit 10 Tropfen Salzsäure *) und dann tropfenweise unter Umrühren mit Kaliumquecksilberjodidlösung **) (M a y e r 's Reagens) versetzt, nach einigen Minuten eine geringe Probe des Bieres abfiltrirt und mit einem Tropfen Reagens geprüft. So lange hierbei noch eine Trübung stattfand, ***) wurde das Abfiltrirte sammt dem Filterchen in das Becherglas zurückgegeben, die Flüssigkeit mit etwas mehr Reagens versetzt und so fortgefahren, bis durch die Probe annähernd diejenige Menge Reagens bestimmt war, welche eben zur Abscheidung alles Fällbaren hinreichte. Man erreicht hierbei stets k l a r e Filtrationen, wenn die mit Salzsäure versetzten Flüssigkeiten einmal aufgekocht und nach dem Erkalten filtrirt werden. In einem zweiten Versuche bestimmt man die zur Ausfällung erforderliche Menge des Reagens dann genauer. Hierbei wurden für dasselbe Bier nach 69 Lagertagen 2,2 *cc*, nach 77 Tagen 2,3, nach 80 Tagen 2,4, nach 87 Tagen 2,5, nach 121 Tagen 2,9 *cc* Reagens zur Fällung verbraucht. Bei den Versuchen mit U r a n a c e t a t †) filtrirten die Flüssigkeiten rasch und vollkommen klar; man kann bei denselben als Endreaction die Tüpfelprobe mit Ferrocyankalium auf weisser Unterlage benutzen. Je 25 *cc* Bier verbrauchten nach 72 Lagertagen 4 *cc*, nach 81 Tagen 4,3 *cc*, nach 88 Tagen 4,4 *cc*, nach 94 Tagen 4,9 *cc*, nach 109 Tagen 4,4 *cc*, nach 166 Tagen 4,1 *cc* Reagens zur Ausfällung.

Verfasser glaubt die Ursache der von ihm beobachteten Unterschiede des Verhaltens jüngerer und älterer Biere in einer beim Lagern stattfindenden allmählichen Umwandlung der Albuminate suchen zu müssen, und erklärt die bei höherem Alter der Biere eintretende A b n a h m e im Verbrauche seiner Fällungsmittel aus einer dann wieder stattfindenden Zersetzung, welche sich übrigens auch durch Trübung der betreffenden Biere zu erkennen gab. Selbstverständlich gelten die ermittelten Werthe nur für das im speciellen Falle untersuchte Bier.

*) 1 Theil officinelle concentrirte Salzsäure, 2 Theile Wasser.

**) 13,546 *g* Quecksilberchlorid, 49,8 *g* Kaliumjodid werden in Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

***) Das Filtrat wird am besten in 2 Theile getheilt, der eine mit einem Tropfen Reagens versetzt und nun neben dem anderen bei durchfallendem und auffallendem Licht, sowie gegen ein Stück schwarzes Glanzpapier geprüft.

†) 1 *cc* entsprach 0,004 *g* Phosphorsäure.

Zur Untersuchung von Schmierölen verwerthet William Fox*) die Methode Livache's**) in folgender Weise: Ungefähr 1 *g* Oel wird in einer verschlossenen Glasröhre mit 0,5 *g* präcipitirtem Blei mehrere Stunden lang auf 220° F. (104,4° C.) erhitzt, und alsdann die Menge des von dem Oele absorbirten Sauerstoffs in geigneter Weise gemessen. Je weniger Sauerstoff das Oel absorbirt, um so besser ist es für Schmierzwecke.

Nach des Verfassers Versuchen absorbirte 1 *g* Oel bei

Baltischem Leinöl	191	*cc*	Sauerstoff
Leinöl v. schwarzen Meer	186	«	«
« « Kalkutta	126	«	«
« « Bombay	130	«	«
Amerikanisches Leinöl	156	«	«
Baumwollsamenöl (raffinirt)	24,6	«	«
Rüböl (braun)	20,0	«	«
Lampenöl	17,6	«	«
Olivenöl (bestes)	8,7	«	«
« (schlechtestes)	8,2	«	«

Ob ein Thran echter Dorschleberthran ist, will H. Meyer***) auf folgendem Wege erkennen. In einem kleinen mit Glasstöpsel verschliessbaren Glase werden 10 Theile Thran mit genau einem Theil eines Gemisches aus gleichen Mengen concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure heftig geschüttelt. Reiner Dorschleberthran zeigt sich hiernach feurig rosa gefärbt, welche Färbung rasch in Citronengelb übergeht. Der Thran des Haakjaerring färbt sich wohl auch erst feurig rosa, um dann aber sofort in's Bräunlich-Violette überzugehen. Auch für den Thran der anderen Gadoiden ist dieselbe Anfangsfärbung charakteristisch, dieselbe geht auch in's Gelbliche über, aber nicht immer so rein, wie bei dem officinellen Thran von Gadus Morrhua. Die Reaction ist mit Vorsicht anzuwenden, da sie, wie alle Farbenreactionen der Oele durch Nebenumstände wesentlich beeinflusst werden kann.

Beiträge zur Chemie der Verholzung, sowie Notizen über Lignose- und Sacchulmin-Verbindungen und eine Arbeit über die Oxydation von Cellulose von C. F. Cross und E. J. Bevan†) können hier nur er-

*) The Analyst **8**, 117.

) Diese Zeitschrift **23, 262.

***) Ueber Medicinal-Dorschleberthran 1884. Leipzig, Druck v. G. Reusche.

†) Journal of the chemical society **43**, 18 u. f.

wähnt werden, da sie neue analytische Methoden nicht bringen. Dasselbe gilt von einer an die obigen Arbeiten sich anschliessenden Mittheilung betreffend Analyse gewisser Pflanzenfasern von C. S. Webster.*)

Die Bestimmung von Phosphorsäure in Ackererden führt P. de Gasparin**) nach folgendem Verfahren aus: 20 *g* fein gepulverte und durch ein Seidensieb gesiebte Erde werden in einer Porzellanschale mit 1 : 5 verdünnter Salzsäure versetzt so lange noch Aufbrausen stattfindet. Alsdann fügt man 80 *cc* Königswasser (1 Salpetersäure, 3 Salzsäure) zu, erhitzt auf dem Wasserbade bis die Flüssigkeit syrupförmig geworden ist, verdünnt mit kaltem destillirtem Wasser und wäscht auf dem Filter mit heissem Wasser aus. Das Filtrat fällt man mit Ammoniak, sammelt und trocknet den Niederschlag, erhitzt ihn im Platintiegel zu dunkler Rothgluth,***) pulvert ihn, digerirt kalt mit sehr verdünnter (1 : 40) Salpetersäure und filtrirt. Dieses Filtrat soll nach dem Verfasser alle Phosphorsäure enthalten. Man concentrirt es auf dem Wasserbade, fällt mit Molybdänlösung und bestimmt die Phosphorsäure auf dem gewöhnlichen Wege durch Wägen als pyrophosphorsaure Magnesia.

Die Bestimmung der „zurückgegangenen" Phosphorsäure nach der auch von Fresenius verworfenen Oxalat-Methode †) hält Clifford Richardson ††) — entgegen der Meinung einiger Fabrikanten — für weniger geeignet, als die bekannte Citrat-Methode, denn die Resultate schwanken bei ersterer zu sehr mit den Umständen. Thomas S. Gladding †††) zeigt, dass bei Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure neben unzersetztem (unaufgeschlossenem) Phosphat letzteres sowohl durch citronensaures Ammon bei der Methode von Fresenius, Neubauer und Luck §), als auch beim Behandeln mit oxalsaurem Ammon oder Citronensäure (nach Grupe und Tollens §§) umsomehr angegriffen wird, jemehr Lösungsmittel man zur Analyse nimmt. §§§) Die hier gelöste Phosphorsäure kommt unrichtig als »zu-

*) Journ. of the chemical society **43**, 23.

) Comptes rendus **96, 314.

***) Da hierbei ein Ueberschuss von Eisenoxyd und Thonerde zugegen ist, geht das Phosphat nicht in Pyrophosphat über.

†) Diese Zeitschrift **10**, 151.

††) American Chemical Journal **4**, 183.

†††) American Chemical Journal **4**, 123.

§) Diese Zeitschrift **10**, 154.

§§) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 75; diese Zeitschrift **21**, 461.

§§§) Diese Beobachtung ist bereits von Fresenius, Neubauer und Luck

rückgegangene Phosphorsäure« in Rechnung. Eine schwach alkalische Lösung von Ammoniumcitrat ist das beste Lösungsmittel für alle Formen zurückgegangenen Phosphates, während sie gleichzeitig Rohphosphat nicht zu sehr löst, doch empfiehlt Verfasser, Digestion in der Wärme vorausgesetzt, dass sorgfältig das Sauerwerden des Lösungsmittels und damit ein stärkerer Angriff überschüssig vorhandener Rohphosphate vermieden wird. Auch Frederick James Lloyd*) hat eine umfassende Arbeit über die Bestimmung zurückgegangener Phosphorsäure veröffentlicht, aus welcher nur hervorgehoben werden mag, dass man nach dem Verfasser am besten 1 *g* des Untersuchungsobjectes mit 50 *cc* einer kalten ammoniakalischen Lösung von Ammoniumcitrat, die 30—40 % Citronensäure enthält, extrahirt.

Die azotometrische Untersuchung der Ammoniakdünger führt Mareg Massalski**) mit Hülfe eines einfachen Apparates aus, auf den hier jedoch nur aufmerksam gemacht werden kann, da derselbe den bekannten Apparaten gegenüber keine wesentlichen Verbesserungen aufweist.

Zur Arsenprobe der Pharmacopöe bei ferrum pulveratum haben H. Beckurts***) und O. Schlickum†) Mittheilungen gemacht, auf welche hier Bezug genommen werden mag.

Die Prüfung des bromsauren Kalis bewirkt G. Vulpius††) auf jodometrischem Wege. 0,10 *g* des Präparates werden mit 2 *g* Jodkalium im Becherglase mit 5 *g* heissem Wasser gelöst, 10 *g* kaltes destillirtes Wasser und 15 *g* 25procentige reine Salzsäure zugefügt und schliesslich das freiwerdende Jod entweder direct mit unterschwefligsaurem Natron zurückgemessen, oder ein Ueberschuss des letzteren zugefügt, der dann durch Zurücktitriren mit Jod und Stärkelösung bestimmt wird.

Zur Prüfung von Weinsäure und Citronensäure. R. Otto†††) hat beobachtet, dass ein Gehalt an Gyps in Weinsäure durch Ammonoxalat schärfer angezeigt wird, wenn die Säure vorher annähernd mit Ammoniak neutralisirt wurde, minder scharf, wenn dies nicht geschah. Prüft man dagegen Citronensäure, so beeinträchtigt ein vorheriges

---

gemacht und bei Ausarbeitung ihrer Citratmethode berücksichtigt worden; cfr. diese Zeitschrift **10**, 150—155. W. L.

*) Journal of the chem. society **41**, 306; Chemical News **45**, 84.

) Bull. de la soc. chim. de Paris **40, 18.

***) Pharm. Central-Halle [N. F.] **4**, 570.

†) Pharm. Ztg. **29**, 2, 10 und 103.

††) Archiv d. Pharm. **221**, 186.

†††) Archiv d. Pharm. **221**, 933.

annäherndes Neutralisiren den Nachweis eines Gypsgehaltes in derselben etwas und die Probe fällt schärfer aus, wenn Ammonsalze nicht zugegen sind. Der Nachweis von Schwefelsäure wird bei beiden Säuren durch Baryumnitrat viel schärfer in saurer als in der annähernd neutralisirten Lösung geführt.

Zur Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure lässt die Pharmacopoea germanica ed. alt. eine Lösung derselben im doppelten Gewicht Wasser mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat mischen; ein weisser krystallinischer Niederschlag zeigt Weinsäure an. Diese Prüfungsvorschrift ist von mehreren Seiten bemängelt worden. G. Vulpius*) macht nun darauf aufmerksam, dass man, um bei dieser Prüfung richtige Resultate zu erhalten, 2 *cc* einer fünfprocentigen Lösung von Kaliumacetat im officinellen Spiritus mit 1 *cc* der Säurelösung **) versetzen muss. Die ersten Tropfen der Säurelösung verursachen eine starke Ausfällung von Kaliumcitrat, welche aber bei weiterem Zusatz schliesslich vollkommen und in dem Maasse verschwindet, als die Mischung wässriger und damit für Kaliumcitrat lösungsfähiger wird. Ist ein Cubikcentimeter Säurelösung zugefügt, so resultirt bei reiner Citronensäure eine ganz klare Mischung, während bei einem Weinsäuregehalt des Untersuchungsobjectes von 2 % sofort, bei 1,5 % nach einer Minute kräftigen Schüttelns starke Weinsteinfällungen entstehen, und noch bei 1 % Weinsäure nach 10 Minuten eine sehr auffallende Trübung durch kleine Krystalle des Kaliumbitartrates eintritt. Die Mittheilung von H. Athenstädt***) über Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure mit Kalkwasser kann hier nur erwähnt werden, da die von demselben angegebene Probe nach Th. Pusch †) nicht brauchbar ist. Das oben beschriebene Verfahren von Vulpius hält Pusch bei sorgfältiger Ausführung für befriedigend. Als einfachste Methode des Weinsäurenachweises in Citronensäure empfiehlt Pusch, gestützt auf eine frühere Angabe von Ernst Schmidt ††), 1 *g* zerriebene Citronensäure mit 10 *g* concentrirter reiner Schwefelsäure in einem trocknen Reagircylinder mit Hülfe eines fast zum Kochen des darin enthaltenen Wassers erhitzten Bades eine Stunde lang zu erhitzen. Die Säure löst sich

*) Pharm. Ztg. **28**, 822.
**) 1 Citronensäure 2 Wasser.
***) Arch. d. Pharm. **222**, 230.
†) Arch. d. Pharm. **222**, 315.
††) Lehrbuch der pharm. Chemie (organische Chemie) S. 431.

unter Gasentwickelung und Schäumen zu einer citronengelben Flüssigkeit und ändert, falls sie rein war, diese Farbe innerhalb einer Stunde nicht. Enthielt sie aber nur $^1/_2$ Procent Weinsäure, so erscheint die Flüssigkeit schon nach 25—30 Minuten bräunlich, nach einer Stunde rothbraun. Selbstverständlich dürfen die zu dieser Probe verwendeten Krystalle keine Holz- oder Papierstückchen etc. enthalten. Am besten macht man neben der eigentlichen Probe einen Controlversuch mit reiner Citronensäure.

Zur Werthbestimmung der Radix Belladonnae erschöpft Redwood*) 20 *g* des aus scharf getrockneter Wurzel hergestellten Pulvers im Extractionsapparate mit 60 *cc* einer kochenden Mischung aus gleichen Theilen Chloroform und absolutem Alkohol. Der Auszug wird zweimal nach einander mit je 25 *cc* destillirtem Wasser geschüttelt, welches das Alkaloidsalz aufnimmt. Die wässrigen, vom Chloroform getrennten Auszüge werden vereinigt, durch mehrmaliges Ausschütteln mit Chloroform möglichst von Farbstoff befreit, nach Trennung vom Chloroform mit Ammoniak alkalisch gemacht und jetzt zweimal nach einander mit je 25 *cc* Chloroform ausgeschüttelt. Durch Verdunsten dieser Chloroformlösungen erhält man die Alkaloide. Redwood erhielt bei seinen Versuchen 0,35—0,39 % derselben.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Ueber Nachweis und Bestimmung von Jod im Harn liegen von mehreren Seiten Mittheilungen vor. Als empfindlichste Probe zum Nachweis von Jod im Harn empfiehlt E. Harnack**) eine Combination der bekannten Stärke- und Schwefelkohlenstoffreaction. Bei sehr geringem Jodgehalt, wo bei der einfachen Stärkeprobe die Färbung im Harne nicht hervortritt oder doch sehr bald verschwindet, setzt sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelkohlenstoff an der Grenze der Flüssigkeiten allmählich ein zarter, dunkler Saum von Jodstärke ab. Die Empfindlichkeit der Probe findet nach Harnack ihre Grenze erst bei einer Verdünnung von 1 Theil Jodkalium auf 50000—75000 Theile Harn.

*) Pharm. Journ. and Transact., durch Pharm. Ztg. **29**, 230.

) Berliner klin. Wochenschrift 1882 p. 297 und 1883 p. 723; Zeitschrift f. physiol. Chemie **8, 164.

A. Zeller*) konnte bei Nachprüfung dieser Angabe für die combinirte Reaction keine grössere Empfindlichkeit finden, als den Reactionen einzeln zukommt.

Zur Bestimmung des Jods im Harn empfiehlt Harnack,**) namentlich für solche Fälle, wo ein Theil des Jods in organischen Verbindungen enthalten ist, die Gewichtsbestimmung in der Harnasche nach der Methode von Lassaigne. Eine abgemessene Menge Harn wird mit Soda stark alkalisch gemacht, in der Platinschale eingedampft, verbrannt und geglüht, die kohlehaltige Asche ausgelaugt und filtrirt. Der Rückstand wird zusammen mit dem Filter nochmals unter Sodazusatz verbrannt, ausgelaugt und die ganze Procedur noch ein- oder zweimal wiederholt. Die gereinigten Filtrate werden mit Salzsäure und Palladiumchlorür versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit heissem Wasser völlig ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Ausfällung des Jods mit Palladiumlösung im ursprünglichen Harn eignet sich bekanntlich nicht zur Gewichtsbestimmung. Der erhaltene Niederschlag ist in hohem Grade mit organischen Substanzen verunreinigt. Nach Harnack kann man ihn für die Bestimmung geeignet machen, wenn man ihn nach annäherndem Auswaschen auf dem Filter mit wasserfreier gepulverter Soda bestreut, dann das Filter zusammengefaltet in einen Tiegel bringt und nach weiterem Sodazusatz vollends verbrennt. In der Lösung des Rückstandes wird die Bestimmung in oben angegebener Weise zu Ende geführt. Nach beiden Methoden erhielt Harnack noch bei sehr geringem Jodgehalt (10—20 *mg* Jodkalium in der Harnprobe) befriedigende Zahlen.

Da Harnack aus dem Umstand, dass der im Harn erzeugte Palladiumniederschlag mit organischen Stoffen verunreinigt ist, auf die Unbrauchbarkeit des Kersting'schen und Hilger'schen Verfahrens schliesst,***) hat E. Baumann†) dieselben auf Grund von Zeller's Bestimmungen in Schutz genommen und Beleganalysen nach Hilger

*) Zeitschrift f. physiol. Chemie 8, 72.

**) Zeitschrift f. physiol. Chemie 8, 158.

***) Hier liegt offenbar ein Missverständniss vor, da bei dem Kersting'schen Verfahren das Jod vor der Fällung durch Destillation isolirt wird, eine Verunreinigung mit organischen Stoffen also gar nicht in Frage kommt, bei der schliesslichen Titrirung überdies eine solche Verunreinigung, wie auch bei Hilger's Methode, naturgemäss ganz ohne Belang ist. F. H.

†) Zeitschrift f. physiol. Chemie 8, 283.

mitgetheilt, welche für ausserordentliche Genauigkeit der Methode sprechen. In Harn, der mit Jodkalium bis zu einem Jodgehalt von 0,0308 % versetzt war, wurden in vier Versuchen Werthe von 0,0307—0,0310, im Mittel 0,0309 %, erhalten. In einem Fall, wo der Harn neben Jodalkali organische Verbindungen enthielt, hat Zeller die Bestimmung des Jods in Form von Jodsilber nach der Methode von Wallace und Lamont ausgeführt, wie sie R. Fresenius*) für technische Zwecke empfiehlt. Da Harnack auch dieses Verfahren in heftiger Weise angreift, theilt Baumann Controlbestimmungen mit, welche lehren, dass bei geeigneter Ausführung das Verfahren auch im Harn brauchbare, wenngleich leicht etwas zu niedrige Werthe liefert.

Ueber alkalische Wismuthlösung als Reagens auf Traubenzucker im Harn. Die schon vor längerer Zeit von Francqui und de Vyvere,**) später von Almén***) empfohlene Modification der Böttger'schen Probe, welche auf Anwendung einer alkalischen Wismuthlösung beruht, hat nicht allgemeine Verbreitung gefunden, da sie unter Umständen auch in solchen Harnen eine auf Zuckergehalt deutende Schwärzung gibt, die nach dem ganzen übrigen Verhalten als zuckerfrei angesehen werden müssen. Nach zahlreichen, theils mit Zuckerlösung, theils mit Harn angestellten Versuchen von Emil Nylander†) lässt sich diese Unsicherheit durch Einhalten bestimmter Verhältnisse bei Ausführung der Reaction beseitigen. Die Wismuthlösung wird am besten durch Auflösen von 2 *g* basisch salpetersaurem Wismuth und 4 *g* Seignettesalz in 100 *g* einer Natronlösung von 8 % Na_2O und Abfiltriren des ungelösten Wismuthsalzes dargestellt. Ferner muss der Zusatz dieses Reagens zu der zuckerhaltigen Flüssigkeit stets in dem Verhältniss von 1 zu 10 erfolgen. Abweichungen von dieser Vorschrift schmälern theils die Empfindlichkeit, theils die Zuverlässigkeit der Probe. Namentlich ist als Quelle des eingangs angeführten Mangels zu beachten, dass bei Zusatz von mehr Reagensflüssigkeit oder einer solchen von höherem Natrongehalt in zuckerfreien Harnen eine Scheinreaction, bedingt durch graue Färbung der ausfallenden Phosphate, eintreten kann. Unter den angegebenen Bedingungen lässt jedoch Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit der Probe kaum etwas zu wünschen

*) Quantitative Analyse 6. Aufl. 1. Band p. 660.
**) Diese Zeitschrift 5, 263.
***) Upsala läkareförenings förhandlingar 2.
†) Zeitschrift f. physiol. Chemie 8, 175.

übrig. Die Zuckerreaction gelingt damit nach Nylander in wässerigen Zuckerlösungen noch bei einem Gehalt von 0,04 % und in mit Zucker versetzten Harnen geht die Empfindlichkeit bis 0,025 %. Bei Untersuchungen des Harns von über 100 Personen stellte Nylander weiterhin fest, dass seine Probe in ihren Resultaten mit der von Worm Müller angegebenen »modificirten Fehling'schen Reaction«*) zusammenfällt, der gegenüber sie bei annähernd gleicher Empfindlichkeit die ungleich bequemere Ausführung voraus hat.

Die Anwesenheit von Eiweiss stört die Reaction nur bei beträchtlicherem Gehalt insofern, als sie die Empfindlichkeit derselben verringern, — 0,1 % Zucker konnte neben 0,1 % Eiweiss erkannt werden, nicht aber neben 0,45 %. — oder durch eine allerdings nicht schwarze, sondern mehr rothbraune Färbung des Phosphatniederschlags die Gegenwart von Zucker vortäuschen kann. Als besonderer Vorzug der angegebenen alkalischen Wismuthlösung verdient ihre Haltbarkeit hervorgehoben zu werden.

Ueber die Bestimmung des Traubenzuckers im Harne nach Roberts. Dass das zuerst von Roberts angegebene Verfahren, den Zuckergehalt des diabetischen Harns aus der durch Vergährung mit Hefe hervorgebrachten Verminderung der Dichtigkeit zu berechnen, bei richtiger Ausführung brauchbare Ergebnisse liefert, ist bereits von mehreren Seiten, zuletzt von Antweiler und Breitenbend,**) dargethan worden. In jüngster Zeit hat Worm Müller***) gemeinsam mit J. Hagen genauer festgestellt, in wie weit es auch bei sehr kleinen Zuckermengen anwendbar ist.

W. Müller versetzte normalen Harn mit Traubenzucker bis zu einem Gehalt von 4 %, 2 %, 1 %, 0,5 %, 0,25 %, 0,125 % und 0,0625 % und bestimmte sodann in den einzelnen Proben den Zucker vor und nach der Gährung, einerseits durch Titrirung mit Knapp's Flüssigkeit, andererseits nach Roberts, wobei er das specifische Gewicht mittelst eines mit Steigrohr und Thermometer versehenen Pyknometers feststellte. Die Gährung wurde durch Zusatz von gut ausgewaschener, an der Luft getrockneter Presshefe eingeleitet und bei 20—25 °C. in 24—28 Stunden (je nach dem Zuckergehalt) zu Ende geführt. Ein Zusatz von Nährstoffen, wie ihn Antweiler und Breitenbend an-

*) Diese Zeitschrift **21**, 611.
) Diese Zeitschrift **22, 143.
***) Archiv f. d. gesammte Physiologie von E. Pflüger **33**, 211.

wendeten, fand nicht statt; auch eine umständlichere Klärung der Flüssigkeit erwies sich als unnöthig, da sich die Hefe gut abfiltriren liess.

Nach den angeführten und von W. Müller mitgetheilten Bestimmungen entsprach die Differenz der Titrirung nach Knapp vor und nach der Gährung selbst bei sehr niedrigem Zuckergehalt dem zugesetzten und vergohrenen Zucker. Das gefundene geringe Plus von 0,01 bis 0,02 % findet seine Erklärung darin, dass auch in normalem Harn bei der Gährung eine kleine Menge reducirender Substanz verschwindet.

Die Bestimmung nach Roberts hingegen gab nur bis zu einem Gehalt von 0,5 % gute Zahlen; die Proben, die weniger Zucker enthielten, lieferten um 0,044 — 0,11 % zu hohe Werthe. Den Grund dieser Ungenauigkeit findet Müller darin, dass der vergohrene Harn stets eine geringere Dichtigkeit besitzt, als ursprünglich vor dem Zuckerzusatz, wobei aber die Abnahme des specifischen Gewichtes, so weit sie auf Rechnung des ursprünglichen Harns kommt, nicht dem vergohrenen Zuckerquantum parallel geht. Worm Müller nimmt an, dieselbe sei auf die gebildeten Gährungsproducte zu beziehen. Ich möchte als weiteren Grund der Erscheinung den Umstand in's Auge fassen, dass die Hefe bei ihrer Vermehrung nicht bloss Zucker, sondern auch stickstoffhaltige Substanzen und Salze verbraucht, welche sonach dem Harn entzogen und beim Abfiltriren der Hefe mit dieser entfernt werden. Da die Gewichtszunahme der gährenden Hefe bekanntlich in weiten Grenzen von der Menge des vergohrenen Zuckers unabhängig ist, so erklärt sich auch, warum der gefundene Ausfall nicht dem Zuckergehalt parallel geht.

Lässt auch das Roberts'sche Verfahren bei Zuckermengen unter 0,5 % völlige Genauigkeit vermissen, so wird es doch nach Müller's Erfahrungen bei höherem Gehalt kaum von einer anderen Methode an Sicherheit übertroffen; doch muss die Dichtebestimmung in angegebener Weise mit dem Pyknometer geschehen. Gewöhnliche Urometer und selbst feine Aräometer geben unzulängliche Resultate.

Schliesslich macht Müller darauf aufmerksam, dass es nicht angeht, die Bestimmung des specifischen Gewichtes im unvergohrenen Harn bis nach Beendigung der Gährung zu verschieben, um beide Bestimmungen gleichzeitig vornehmen zu können, da nach seinen Erfahrungen diabetische Harne in verschlossenen Flaschen bei 25° C. stehen gelassen auch ohne vorgängigen Hefezusatz einen Theil ihres Zuckers einbüssen können.

Ueber Vorkommen und Nachweis von Morphin in thierischen Geweben und Ausscheidungen. Ueber die Frage, ob constant ein Theil des dem Organismus beigebrachten Morphins unverändert im Harn erscheint, gehen die Meinungen trotz zahlreicher einschlägiger Versuche auseinander. In der Meinung, die von mehreren Seiten erhaltenen negativen Resultate seien vielleicht durch ungenügende Schärfe der gebräuchlichen Nachweismethoden verschuldet, sind nun zahlreiche Modificationen derselben angegeben worden, welche übrigens alle die Extraction mit Amylalkohol zur Grundlage haben.

Von solchen Modificationen, welche in dieser Zeitschrift noch nicht Besprechung gefunden haben, sei des von E. Landsberg*) auf Vorschlag von Wislicenus und des von R. Burkart**) benutzten sehr ähnlichen Verfahrens gedacht. Da der von Warnecke eingehaltene Gang der Untersuchung in allem Wesentlichen mit dem vor ihm von Landsberg empfohlenen zusammenfällt, so kann hier auf die darüber in dieser Zeitschrift **22**, 634 gegebene ausführliche Darstellung verwiesen werden. Erwähnt sei nur, dass es Landsberg nach seinem Verfahren gelang von 0,2 *g* zu 50 *cc* Harn gesetzten Morphins 0,094 *g* in Krystallen wieder zu erhalten.

Das von Burkart benutzte Verfahren unterscheidet sich von dem eben angeführten nur durch Verwendung von Schwefelsäure an Stelle von Essigsäure. Setzte Burkart 0,5 bis 1 *g* salzsaures Morphin zu 1000—1200 *cc* Harn, so konnte er nach seinem Verfahren daraus so viel Morphin isoliren, dass die wässerige Lösung, Kaninchen oder Hunden injicirt, heftige, in manchen Fällen tödtliche Vergiftung hervorbrachte.

Was das Auftreten von Morphin im Harn betrifft, so haben ausser Landsberg und Burkart auch Marmé und Stolnikow einschlägige Untersuchungen angestellt.

Landsberg vermochte in dem Harn von Hunden, welchen Morphin theils subcutan, theils mit der Schlundsonde, oder auch durch Injection in die Venen beigebracht wurde, unter 8 Versuchen nur einmal Morphinreactionen im Harnauszug zu erhalten, und zwar in einem Versuche, in welchem eine beträchtliche Menge Morphin (0,8 *g*) durch die Vene unmittelbar in's Blut gebracht worden war. In Leber und

*) Archiv f. d. gesammte Physiologie von E. Pflüger **23**, 413.

) Weitere Mittheilungen über chronische Morphiumsucht und deren Behandlung 1882. Referirt in Pharmaceut. Centralhalle **24, 77 und Schmidt's Jahrbücher f. d. gesammte Medicin **196**, 124.

Gehirn der vergifteten Thiere suchte Landsberg vergeblich danach. Hingegen fand es sich bei einer einzelnen Untersuchung in den Darmejectionen.

Burkart gelang es aus dem 24 stündigen Harn (1400—1650 *cc*) von Morphinisten, welche täglich 1,3—1,4 *g* salzsaures Morphin verbrauchten, nach seinem Verfahren so viel einer giftigen Substanz zu isoliren, dass die Lösung, Kaninchen injicirt, in einem Versuche leichte, in einem anderen schwere Vergiftungssymptome hervorrief, die einer Morphinvergiftung entsprachen.

Nach W. Marmé*) lässt sich Morphin im Harne gesunder und kranker Menschen in der Regel mit Sicherheit nachweisen, wenn es in Dosen von mindestens 0,1 *g* innerlich oder subcutan einverleibt wurde, vorausgesetzt dass die Nierenfunction nicht gestört ist. Bei Thieren konnte er noch nach Anwendung viel kleinerer Mengen, bis 0,01 *g*, das Alkaloid im Harn auffinden.

Nach subcutaner Application grösserer Dosen liess es sich auch in den Darmentleerungen und im Darminhalt mittelst der Dragendorff'schen Ausschüttelungsmethode nachweisen. Bisweilen fand jedoch Marmé dabei in den Dejectionen einen Körper, der sich mit Fröhde's Reagens nicht violett, sondern rein blau und dann grün u. s. w. färbte. Dieselbe Substanz erhielt er aus Extracten der Lunge und Leber von Hunden, welche einige Zeit täglich grössere, aber nicht tödtliche Dosen Morphin in's Unterhautzellgewebe erhalten hatten. In ihren Reactionen stimmte sie mit Oxydimorphin überein, welches sich nach K. Polstorff**) leicht in alkalischen Lösungen aus Morphin unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes bildet und daher bei chronischer Morphinvergiftung im Kreislauf günstige Bedingungen zu seiner Entstehung findet. Nach Versuchen von Marmé und G. Dietrich***) stellt das Oxydimorphin selbst eine in hohem Grade giftige Substanz dar, deren Wirkungsweise jedoch von jener des Morphins weit abweicht, sich vielmehr jener des Arsens nähert.

Bei acuter tödtlicher Morphinvergiftung wurden die Reactionen des Oxydimorphins stets vermisst, es gelang dann aber aus Blut, Leber, Lunge, Niere, Magen und Darminhalt, meist auch aus Harn die Reactionen des unveränderten Morphins zu erhalten. Marmé macht bei

*) Deutsche medicinische Wochenschrift 1883 p. 197.
) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13, 86.
***) A. a. O., auch Centralbl. f. klin. Medicin 1883 p. 241.

dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dass das Morphin wie andere Gifte sehr bald (innerhalb 10—20 Minuten) nach subcutaner Einverleibung im Magen und Darm erscheint, weshalb Schlüsse, die ausschliesslich aus der Untersuchung des Harns gezogen werden, nicht maassgebend zu sein brauchen.

Auch Stolnikow*) hat sich mit der Frage beschäftigt, in welcher Form das Morphin im Harn erscheint. Von der Vermuthung ausgehend, dass es in Form einer Aetherschwefelsäure-Verbindung ausgeschieden wird, untersuchte er den Harn seiner mit Morphin vergifteten Versuchsthiere theils direct nach Dragendorff, theils nach mehrstündiger Digestion mit Salzsäure. Trotz Anwendung grosser Dosen (2 *g*) wurde in keinem Falle Morphin in Kryställchen**) erhalten, doch konnten in allen Fällen die charakteristischen Farbenreactionen erzielt werden. In der vorher mit Salzsäure behandelten Portion waren sie in jedem Fall intensiver als in der Vergleichsprobe, doch nicht in dem Maasse, dass auf die Ausscheidung eines wesentlichen Theils des Morphins in Form einer gepaarten Verbindung hätte geschlossen werden können.

Ueber die Bestimmung der Eiweissstoffe in der Frauenmilch. Emil Pfeiffer***) hat seinen einschlägigen, in dieser Zeitschrift **22**, 14 mitgetheilten Untersuchungen neue folgen lassen, die sich einerseits auf die Fällbarkeit des Frauencaseïns durch Säuren, andererseits auf die Bestimmung des Gesammteiweisses der Frauenmilch nach den bisher vorgeschlagenen Methoden beziehen.

Was den ersten Punkt betrifft, so stellte Pfeiffer fest, dass bei Ausfällung des Caseïns nach seinem Verfahren (Zusatz von verdünnter Salzsäure und Digeriren durch 10—15 Minuten bei 50—55° R.) die Salzsäure auch durch andere Säuren in passender Verdünnung ersetzt werden kann. So erzielten Milchsäure (1 *cc* reine Säure von 1,0065 specifischem Gewicht auf 40 *cc* Wasser), Essigsäure (2 *cc* concentrirte Säure auf 100 *cc*) und Schwefelsäure (2 *cc* concentrirte Säure auf 100 *cc* Wasser) bei tropfenweise erfolgendem Zusatz ausgesprochene Coagulation. Verdünnte Phosphorsäure und Salpetersäure hingegen gaben weniger günstige Resultate. War der richtige Säuregrad getroffen, so genügte

---

*) Zeitschrift f. physiol. Chemie **8**, 259.

**) Marmé konnte aus dem Harne eines Morphinisten, welcher täglich 1,2 *g* Morphin verbrauchte, solches in Krystallen bis 0,4 *g* in der Tagesmenge abscheiden.

***) Jahrbuch d. Kinderheilkunde [N. F.] **19**, 463; vom Verfasser eingesandt.

auch eine Temperatur von 30—40° R. um die Gerinnung deutlich hervortreten zu lassen, was beweist, dass die erhöhte Temperatur nicht unmittelbar eine Bedingung der Gerinnung darstellt, sondern sie nur befördert. Am compactesten wird das Coagulum, wenn man die angesäuerte Milch in Wasser von 25—30° R. einsetzt und allmählich bis ungefähr 45° R. erwärmt.

Von den bisher vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des Gesammteiweisses hat Pfeiffer die Fällung mit Tannin und jene mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols in ihren Ergebnissen mit den Resultaten seiner »Salzsäuremethode«*) verglichen.

Die ursprünglich von Taraszkewicz**) für die Analyse der Kuhmilch in's Auge gefasste Tanninmethode ist zuerst durch Ph. Biedert***) für die Frauenmilch versuchsweise in Verwendung gezogen und als ein Verfahren bezeichnet worden, »das vielleicht das einfachste und sicherste zu werden verspricht.« Biedert versetzte in seinen (wenig zahlreichen) Versuchen 10 *g* Milch mit etwa der gleichen Menge Wassers und fügte etwa 1 *cc* einer 10procentigen alkoholischen Tanninlösung hinzu; nach mehrstündigem Stehen wurde der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem getrockneten Niederschlag wurde das Fett mit Aether extrahirt und für sich bestimmt. Der Rest war Caseïn mit etwas Gerbsäure.

Pfeiffer bediente sich bei der Nachprüfung von Biedert's Angaben einer 10procentigen wässerigen Tanninlösung, von welcher sich ein Zusatz von 2—4 *cc* auf 10 *g* Milch als nöthig erwies. War genug Gerbsäure zugesetzt, so liess sich der sämmtliches Eiweiss und Fett einschliessende Niederschlag leicht abfiltriren und ohne Verlust mit Wasser auswaschen. Leider stellte sich heraus, dass sein Gewicht auch nach Abzug des Fettes nicht zur Berechnung des Eiweissgehaltes dienen kann, da er wechselnde Mengen von Gerbsäure enthält. Pfeiffer berechnet den Gerbsäuregehalt des Eiweisstannats aus seinen Analysen auf 9,7 bis 16,3 %, Biedert schätzt ihn auf 2 %, während der erste Untersucher, Taraszkewicz,†) ihn auf 40 % anschlägt.

---

*) Diese Zeitschrift **22**, 14.

) Inauguraldissertation, Dorpat 1873. Jahresber. f. Thierchemie **3, 121.

***) Jahrbuch f. Kinderheilkunde **17**, 269.

†) Taraszkewicz (a. a. O.) und später L. Liebermann (diese Zeitschrift **15**, 113) fanden, dass in dem Tanninniederschlag sämmtlicher Stickstoff der Milch enthalten ist.

Ueberdies leidet die Tanninmethode an dem Mangel, dass die Filter, besonders bei Anwendung von viel Tannin, sehr brüchig werden und beim Trocknen, Wägen u. s. w. leicht zerbröckeln, was namentlich, wenn eine Fettbestimmung im Niederschlag gemacht werden soll, störend werden kann.

Grösseren Werth als dem oben besprochenen Verfahren misst Pfeiffer der Methode zu, welche auf der Fällung der Eiweissstoffe durch Alkohol beruht, und zwar ganz besonders deshalb, weil dabei annähernd eine getrennte Bestimmung des Caseïns und Albumins erreicht wird. Man fällt die Hauptmasse der Eiweissstoffe, von Pfeiffer wesentlich als Caseïn angesehen, durch Zusatz des gleichen Volums kalten absoluten Alkohols. Die Verwendung grösserer Alkoholmengen ist zu vermeiden, weil dadurch die Fällung nicht vollständiger wird, hingegen ein so grosser Antheil des Butterfettes in Lösung geht, dass eventuell eine gesonderte Fettbestimmung im Filtrat nöthig wird. Aus demselben Grunde empfiehlt Pfeiffer den erhaltenen Niederschlag mit absolutem Alkohol, der mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, auszuwaschen und zwar soll die Menge der gesammten Waschflüssigkeit nicht grösser sein, als das Volum der verwendeten Milch.

Das Filtrat sammt Waschflüssigkeit wird nach Zusatz von etwas Wasser bis zum völligen Verdunsten des Alkohols eingeengt, dann aufgekocht und die entstandene Fällung, welche Pfeiffer als aus Albumin bestehend ansieht, auf dem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. In einem Theil des vom Albuminniederschlage erhaltenen Filtrates kann der Zucker nach einer der gebräuchlichen Methoden, in dem Uebrigen die Menge des »Eiweissrestes« *) mit Tannin bestimmt werden.

Parallelversuche, in denen dieselbe Muttermilch einerseits nach der Alkohol- andererseits nach der »Salzsäuremethode« untersucht wurde, gaben indessen keine völlige Uebereinstimmung. Für das Caseïn fallen die Werthe zumeist, für das Albumin in der Mehrzahl der Fälle, bei der Salzsäurefällung höher aus. Es ist sonach bei diesem Verfahren die Summe von Caseïn und Albumin in der Regel grösser als bei der Alkoholfällung, so dass ein geringerer Theil der anwesenden Proteïnsubstanzen als nicht genau definirter »Eiweissrest« der Tanninfällung überlassen bleibt. Aus diesem Grunde ist nach Pfeiffer die Säuremethode als der Alkoholfällung überlegen anzusehen.

In Betreff der Ausführung der Säurefällung fügt Pfeiffer seinen

*) Vergl. diese Zeitschrift 22, 17.

früheren Angaben einige ergänzende Bemerkungen hinzu. Zum Zwecke der Untersuchung von Colostrum hat er es passend gefunden, die Milch mit dem gleichen Volum Wasser zu verdünnen, wodurch die Coagulation erleichtert, das Filtriren wesentlich beschleunigt wird. Proben, welche zu langsam filtriren, unterliegen, namentlich im Sommer, der Zersetzung. Das Durchlaufen von Molke und Waschwasser muss in der Regel in 12—18 Stunden beendigt sein.

Ferner hat Pfeiffer festgestellt, dass die Temperatur, bei welcher die Caseïngerinnung eingeleitet wird, die erhaltenen Zahlenwerthe merklich beeinflusst, indem mit Steigerung der Temperatur die Menge des als Caseïn gewogenen Antheils stetig zunimmt, jene des Albumins daher sich vermindert. So gab ein und dieselbe Milch

	an Caseïn	Albumin	Eiweissrest
bei 45° R.	0,974 %	0,325 %	0,644
« 55 «	1,148 «	0,248 «	0,664
« 65 «	1,191 «	0,142 «	—

Nach dem Ergebniss dieser und einer zweiten Versuchsreihe empfiehlt Pfeiffer für die Praxis das Erwärmen auf 50—55° R., weil hier die grössten Zahlen für das Gesammteiweiss erhalten wurden. Für wissenschaftliche Untersuchungen hält er es hingegen für zweckmässig, die mit der entsprechenden, durch vorläufige Versuche festgestellten Säuremenge versetzten Milchproben in Wasser von 30° R. einzusetzen und allmählich höher zu erwärmen. Sobald deutliche Coagulationserscheinungen zu Tage treten, ist das Erwärmen einzustellen und die Milch noch 15 Minuten im warmen Wasser zu belassen. Man erhält so eine sehr schöne Gerinnung und leicht filtrirende Molke.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Die Bestimmung von Chloroform im Blute anästhesirter Thiere führen Gréhant und Quinquaud*) aus, indem sie aus einer Vene bei Luftabschluss 96 *cc* Blut in einen geeigneten Destillationsapparat überführen und im Vacuum destilliren. Bei 40° C. werden die Blutgase und mit ihnen fast alles Chloroform übergehen. Man entzieht denselben letzteres durch 4—5maliges Schütteln bei Luftabschluss mit

*) Comptes rendus **97**, 753; Moniteur scientifique [3. série] **13**, 1062.

stets frischen Portionen destillirten Wassers, *) vereinigt diese Waschwasser mit der bei 65 ° C. destillirenden Flüssigkeit und bringt diese Chloroformlösung auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 180 *cc*. Aliquote Theile dieser Lösung werden nun in zugeschmolzenen und vorher mit Kohlensäure gefüllten Röhren mit verschiedenen aber bekannten Mengen alkalischer Kupferlösung erhitzt und so der Reductionswerth der Lösung gegen alkalische Kupferlösung festgestellt. Den Titer der letzteren erfährt man durch Versuche mit bekannten Mengen Chloroform, so dass aus dem erhaltenen Reductionswerth und dem Titer der Kupferlösung die Menge des im Untersuchungsobjecte vorhanden gewesenen Chloroforms ermittelt werden kann. Die Verfasser fanden 1 *g* Chloroform in 1800—2181 *cc* Blut; sie schätzen daher die zur Anästhesie nothwendige Menge Chloroform auf durchschnittlich 1 *g* per 2 *l* Blut.

Die Untersuchung von Blutflecken, welche gewaschen sind, richtet C. Husson **) auch auf den Nachweis von Seiferesten, welche zurückbleiben, wenn nicht mit sehr viel Wasser nachgewaschen ist. Die verdächtige Stelle des betreffenden Zeuges wird herausgeschnitten, im Uhrglase mit destillirtem Wasser befeuchtet und mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 40 ° C. feucht und warm erhalten. Alsdann drückt man den Stoff aus und verdunstet die ausgedrückte Lösung tropfenweise auf einem Ojectträger. Sollte die Flüssigkeit sich zu sehr ausgebreitet haben, so kratzt man den Verdunstungsrückstand sorgfältig auf einen kleinen Fleck zusammen, wo man ihn durch Zufügen einer einprocentigen Jodkalium- oder Chlorkaliumlösung zurückhält. Die extrahirte Stoffprobe wird in dem Uhrglase mit etwas Eisessig behandelt, und die ausgedrückte Lösung über dem ersten Rückstand verdunstet. Ueber den trocknen Rückstand deckt man ein Deckgläschen und versucht durch Erhitzen mit Eisessig in bekannter Weise Häminkrystalle zu erzeugen. Bei Gegenwart von Seife bemerkt man in dem Object gelbe Tropfen von Oelsäure neben den sehr charakteristischen Nadeln der Margarinsäure. Die letzteren sind nie völlig gerade, sondern immer mehr oder weniger gebogen wie ein verlängertes C oder wie ein Komma. Bei Gegenwart von viel Seife bilden diese Nadeln baumförmige oder haarartige Massen, bei wenig Seife vereinigen sie sich paarweise oder zu kleinen Bündeln, ähnlich Fibrinbündeln.

---

*) Dasselbe darf alkalische Kupferlösung für sich nicht entfärben.

) Comptes rendus **97, 955.

Ueber Ptomaïne. A. Gabriel Pouchet*) hat durch Fäulniss thierischer Substanzen unter Luftabschluss mehrere giftige Basen erhalten. Die für dieselben ermittelten Formeln sind: $C_3H_5NO_2$ syrupartige Base, durch Salzsäure verharzend und durch Platinchlorid schnell oxydirt; $C_7H_{12}N_4O_2$ oder $C_7H_{14}N_4O_2$ unregelmässige Krystalle, in starkem Alkohol fast unlöslich, schwach alkalisch reagirend, Salze krystallisirbar; ferner zwei dialysirbare Fäulnissalkaloide, deren Platinsalze durch starken Alkohol von einander getrennt werden konnten: $C_7H_{18}N_2O_6$ und $C_5H_{12}N_2O_4$. Mit den allgemeinen Alkaloidreagentien gaben die Basen Fällungen. Während diese Basen alle sauerstoffhaltig sind hat L. Brieger**) durch Fleischfäulniss bei Bluttemperatur eine sauerstofffreie Base $C_5H_{14}N_2$, welche beim Kochen mit Kalihydrat Trimethylamin abspaltet,***) isolirt. Die von ihm früher †) mit der Formel $C_5H_{11}N$ belegte, höchst giftige Base hält Verfasser jetzt für Trimethylvinylammoniumoxydhydrat (Neurin). Wie Brieger weist auch Z. Marino-Zucco††) auf die Aehnlichkeit der Reactionen des Neurins mit denen der Ptomaïne hin, ja er sagt direct, dass die Alkaloide, die man aus Leichen ausziehen kann, die sogenannten Ptomaïne Selmi's nichts anderes als Neurin sind.†††) Diese Behauptung dürfte jedoch gegenüber den analytischen Resultaten der anderen Forscher als zu weit gehend bezeichnet werden müssen, denn sicher sind unter den Ptomaïnen noch andere Körper als Neurin nachgewiesen worden.

A. Poehl§) hat im Verein mit W. Tobien und R. von Stern eingehende Untersuchungen über die Fäulniss des Roggenmehles unter Einwirkung von Mutterkorn veröffentlicht. Er zieht aus diesen Untersuchungen den Schluss, dass Mutterkorn wie auch Schimmelbildung unter gewissen Bedingungen peptonisirend auf die Eiweisskörper des Mehles wirken und deren Fäulniss begünstigen. Sehr wahrscheinlich wird die Ergotismus genannte und bisher dem Genusse von Mutterkorn zugeschriebene Krankheit durch den Gebrauch von faulem Mehl mit Mutterkorngehalt bedingt

*) Comptes rendus **97**, 1560; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17**, 49.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17, 515, 1137.

***) Brieger nennt dieselbe wegen ihrer nahen Beziehung zum Neurin Neuridin; sie ist nicht giftig.

†) Diese Zeitschrift **22**, 638.

††) Gazz. chim. **13**, 441—451 durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17**, 142; Arch. d. Pharm. **222**, 197.

†††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17**, 1043.

§) Ber. d deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16**, 1975.

und der grösste Theil der bösartigen Erscheinungen dieser Krankheit ist den in solchem Mehle gebildeten Fäulnissalkaloiden zuzuschreiben. Auch die von Husemann, Brugnatelli und Balbiano in faulem Mais gefundenen toxischen Basen zählt Poehl zu den Fäulnissalkaloiden. Für die von ihm (nach dem Verfahren von Stas-Otto) aus faulem Mehl gewonnenen Ptomaïne gibt derselbe folgende allgemeine Reactionen an: Kaliumquecksilberjodid fällt in salzsaurer Lösung farblos, der Niederschlag wird nach 24 stündigem Stehen zuweilen mikrckrystallinisch. Jodjodkalium gibt flockige oder feinkörnige, in kalter verdünnter Salzsäure unlösliche, rothbraune Niederschläge. Phosphormolybdänsäure gibt in mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen gelbliche amorphe Niederschläge, welche durch Ammoniak anfangs blaugrün gefärbt und sodann bisweilen zu einer lichtblauen oder grünen Flüssigkeit gelöst werden. In den Anfangsstadien der Fäulniss wird vorwiegend blaue, später grüne Färbung beobachtet. Beim Erwärmen des durch Phosphormolybdänsäure erhaltenen Niederschlages ohne Ammoniakzusatz färbte derselbe sich grün. Phosphorwolframsäure (nach Scheibler bereitet) bildet farblose Niederschläge, welche nicht löslich in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, leicht löslich in Ammoniak sind. Gerbsäure gibt meist farblose Niederschläge. Kaliumwismuthjodid bildet in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure gelbliche bis orangerothe Niederschläge. Beim Erwärmen löst sich der Niederschlag theilweise und scheidet sich beim Erkalten zuweilen krystallinisch wieder aus. Kaliumcadmiumjodid fällt besonders in den ersten Stadien der Fäulniss meist farblose, später gelblich werdende Niederschläge, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind und zuweilen nach einiger Zeit krystallinisch werden. Quecksilberchlorid fällt nur zuweilen, die Niederschläge werden allmählich krystallinisch. Platinchlorid gibt mit einigen Fäulnissbasen Niederschläge, die häufig krystallinisch und meist in Salzsäure löslich sind. Goldchlorid bildet auch mit einigen Ptomaïnen Niederschläge; in einigen Fällen wird es durch dieselben reducirt. Fröhde's Reagens*) gibt mit Fäulnissalkaloiden sehr verschiedene Farbenreactionen. Bisweilen entstand eine für das unbewaffnete Auge gleich derjenigen von Morphin aussehende violette Färbung.**) Dieselbe zeigte jedoch in mittlerer Färbungsinten-

*) Concentrirte Schwefelsäure, die in jedem Cubikcentimeter 0,01 *g* molybdänsaures Natron enthält.

**) Dasselbe Fäulnissalkaloid, welches diese violette Färbung gibt, wird

sität bei der spectroskopischen Prüfung eine Absorption der rothen Lichtstrahlen bis A, darauf von A bis C $^2/_3$ D erhellt, von C $^2/_3$ D bis bis D $^3/_4$ E wieder absorbirt, darauf erhellt bis C $^1/_2$ F, der übrige Theil des Spectrums verdunkelt, während die Morphinfärbung nur ein einseitiges Absorptionsspectrum zeigt. Während dieses Ptomaïn nur im Sommer beobachtet wurde, fand sich im Winter vorwiegend ein solches, welches mit Fröhde's Reagens kirschroth, allmählich in Braungrün, zuweilen in lichtes Grün übergehend sich färbte. Der Verfasser stellt weitere Angaben in Aussicht und bemerkt noch, dass er bei keinem der erhaltenen Fäulnissalkaloide optisches Rotationsvermögen beobachten konnte.

Giacomelli*) fand in Weingeist, welcher zur Conservirung anatomischer Präparate (Magen, Mageninhalt, Leber, Milz, Nieren, Herz, Lunge) gedient hatte, ein aus saurer Lösung in Aether übergehendes, in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Ptomaïn. Dasselbe löste sich beim Erwärmen in Essigsäure, um sich beim Erkalten wieder abzuscheiden, und gab dieselben Reactionen wie Pikrotoxin, **) von welchem es sich jedoch durch seine physiologische Wirkung auf Frösche wesentlich unterscheidet. In den Arbeiten von H. Maas***) über Fäulnissalkaloide, sowie von Arm. Gautier und A. Etard über die Producte der Fäulniss (Bakteriengährung) der Eiweissstoffe, †) sowie über die sauren Producte der Bakteriengährung der Eiweissstoffe ††) ist Analytisches nicht enthalten, weshalb hier nur auf dieselben aufmerksam gemacht werden kann.

durch concentrirte Schwefelsäure mit zweifach chromsaurem Kali blauviolett gefärbt, welche Färbung allmählich in Grün übergeht. Concentrirte Schwefelsäure mit Brom färbt anfangs nicht, später röthlich.

*) Durch Arch. d. Pharm. **222**, 290.

**) In der von mir benutzten Quelle findet sich noch die Angabe, dass das betreffende Ptomaïn „bei Behandlung seiner wässrigen Lösung mit einem Tropfen neutralen Bleiessigs nach dem Kochen unverändert blieb, während bei Gegenwart von Pikrotoxin sich ein schwarzer Niederschlag bildete, und die überstehende Flüssigkeit sich vollständig entfärbte.“ Eine siedend heiss gesättigte wässrige Pikrotoxinlösung hat mir nun weder mit neutralem noch mit basischem Bleiacetat diesen Niederschlag gegeben, die Flüssigkeiten wurden weder gefällt noch sonst verändert. Ich schliesse hieraus, dass die obigen Angaben jedenfalls mit Vorsicht aufzunehmen sind. W. L.

***) Fortschr. d. Medicin **1**, No. 15; Med. Central-Blatt **21**. 715; Chemisches Centralbatt [3. F.] **14**, 712.

†) Comptes rendus **47**, 263.

††) Comptes rendus **47**, 325.

Calorimetrische Werthbestimmung der Brennmaterialien.

Von

Franz Schwackhöfer.

Hierzu Tafel II.

Seitdem man angefangen hat die Kohle nicht mehr einfach nach Provenienz und nach Probemustern, sondern nach ihrem wirklichen Werthe zu kaufen, und seitdem man die Dampfkessel-Anlagen einer sorgfältigen Prüfung auf ihren Nutzeffect unterzieht, ist auch die Frage nach einer einfachen und hinlänglich genauen Brennwerthbestimmung der Heizmaterialien näher gerückt.

Von Seite der Dampfkessel-Untersuchungs- und Versicherungs-Gesellschaft in Wien wurden in den beiden letzten Jahren allein an 250 Heizversuche vorgenommen und eben so viele Kohlenuntersuchungen ausgeführt. Man hat sich bisher damit begnügt den calorischen Werth des Brennmaterials aus der Elementarzusammensetzung nach der Dulong-'schen Formel zu berechnen. Dass auf solche Art nur rohe Näherungszahlen gefunden werden können, ist allgemein bekannt.

Die ersten verlässlichen Zahlen über den durch directe Verbrennung gefundenen calorischen Werth der Brennstoffe lieferte die Münchener Heizversuchs-Station. Die dort eingehaltene Methode setzt jedoch einen complicirten und sehr kostspieligen Beobachtungsapparat voraus, wie er einzig und allein nur dieser Station zur Verfügung steht. Ueberdies fallen die Resultate bei einem solchen Heizversuche im Grossen keineswegs um so viel genauer aus, dass es sich verlohnen würde auch an anderen Orten ähnliche Einrichtungen mit so grossem Kostenaufwande für diesen Zweck zu schaffen.

Dr. Bunte sagt*): »Nur dadurch, dass mit der Bestimmung der Verbrennungswärme, des totalen Heizwerthes der Brennstoffe, auch deren praktische Leistung ermittelt wurde, haben diese Werthe denjenigen

*) Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure **26**, 440.

positiven, realen und praktischen Hintergrund, durch den sie allein ein Anrecht besitzen, in der Praxis als Maassstab für die Werthbestimmung im Gebrauch und Verkehr mit Brennstoffen zu gelten. Gegen einen im Calorimeter gefundenen, selbst mit aller wissenschaftlichen Genauigkeit ermittelten Heizwerth wird sich die Praxis stets ablehnend verhalten. Und das mit Recht, denn es fehlt das Bindeglied, welches das wissenschaftliche Ergebniss mit der Praxis verknüpft. Wird aber durch Versuche, wie an der Münchener Station gezeigt, dass von dem totalen Heizwerth ein bestimmter, je nach Umständen wechselnder Theil verwerthet, ein anderer Theil, genau wie bei jeder anderen Feuerung. durch Aschenfall, in den Rauchgasen, mit Russ etc. verloren wird, so wohnt diesem Resultat eine Ueberzeugungskraft für den Praktiker inne, die eine abstract wissenschaftliche Beobachtung unmöglich besitzen kann.«

Diesen Passus hat Dr. Bunte wohl lediglich als Leiter der Münchener Station geschrieben, und ich zweifle, dass er in einer anderen Eigenschaft (eben so wenig als irgend ein anderer unbefangener Fachmann) diese Zeilen unterschreiben würde.

Bei der Werthbestimmung eines Brennstoffes handelt es sich in erster Linie um die Ermittelung des theoretischen Nutzeffectes, d. h. um die höchste Wärmemenge, welche der Brennstoff überhaupt (also unter den günstigsten Verbrennungsbedingungen) zu produciren vermag. Nur diese Zahl allein ist feststehend; jede andere auf praktischem Wege gefundene ist wandelbar. Dass diese höchste Leistung in der Praxis niemals erreicht werden kann, ist selbstverständlich und muss auch jedem Praktiker, welcher überhaupt einiges Verständniss vom Feuerungswesen hat, vollkommen klar sein. Wie weit man sich in der Praxis dieser theoretischen Zahl nähern kann, ist von verschiedenen Umständen abhängig: von der physikalischen Beschaffenheit der Kohle, von ihrem Verhalten im Feuer, von der Construction der ganzen Kesselanlage, von der Wartung des Feuers etc. Die Verluste durch den Kohlenabgang in den Aschenfall, durch das Abziehen der Essengase mit hoher Temperatur, durch Entweichen von Flugruss und unverbrannten Gasen und endlich durch Ausstrahlung werden bei ein und derselben Kohle bei verschiedenen Anlagen sehr ungleich gross ausfallen. Die Zahlen, welche die Münchener Station für diese einzelnen Verlustquellen angibt, gelten einzig und allein für die ganz aparte Kesselanlage der Station und sind daher für die Praxis, wo unter ganz anderen Bedingungen gearbeitet wird, nicht maassgebend.

Die praktische Ausnutzung der Kohle kann nur an der betreffenden Feuerungsanlage selbst ermittelt werden. Die Anwendung der hier gewonnenen Resultate auf eine andere Anlage könnte nur dann zulässig erscheinen, wenn letztere genau so beschaffen wäre, wie die Versuchsanlage, d. h. wenn alle Dimensionen dieselben sind, und in ganz gleicher Weise manipulirt wird, namentlich der Kohlenverbrauch in der Zeiteinheit, sowie die Schütthöhe und Vertheilung der Kohle am Roste in beiden Fällen vollkommen übereinstimmt.

Die ausserordentlich günstigen Resultate, welche bei manchen praktischen Heizversuchen gefunden wurden, haben ihren Grund nicht selten darin, dass der Betrieb bei den Versuchen ein sehr mässiger war. Es kann dann leicht vorkommen, dass bei der Probeheizung eine Wärmeausnutzung von 75 oder 80 Procent constatirt wird, während bei gewöhnlichem Betriebe, wo man gezwungen ist die Feuerung zu forciren, ein Nutzeffect von kaum 60 oder 65 Procent resultirt.

Endlich sind bei einem praktischen Heizversuche im Grossen auch noch verschiedene, scheinbar ganz geringfügige Nebenumstände zu berücksichtigen, welche das Resultat mehr oder minder beeinflussen. Man muss wissen, wie lange der betreffende Kessel bereits im Betriebe steht (wegen allfälligem theilweisen Verlegen der Feuerzüge mit Russ und Flugasche), welche Qualität das Speisewasser hat (wegen Absetzen von Kesselstein) und welche Temperatur dasselbe besitzt. Dass man die Temperatur des Speisewassers mit in Rechnung nimmt, ist selbstverständlich. Damit ist aber noch nicht alles gethan. Die Wärmeausnutzung der Heizgase ist eine ganz verschiedene, je nachdem mit kaltem oder heissem Wasser gespeist wird. Im ersteren Falle ist der Inhalt der Unterkessel kälter, die Wärmetransmission grösser und folglich auch die Wärmeausnutzung der abziehenden Gase eine bessere.

Dr. Bunte sagt weiter, dass die Kluft zwischen Theorie und Praxis, zwischen wissenschaftlichem Ergebniss und praktischer Consequenz nicht ausgefüllt ist, wenn man den totalen Heizwerth der Brennstoffe im Kleinen calorimetrisch bestimmt und die praktische Ausnutzung in einer beliebigen Dampfkesselanlage ermittelt. Als Beweis, zu welchen verhängnissvollen Irrthümern eine solche Einseitigkeit (wie Bunte meint) Veranlassung geben kann, führt er einen von Scheurer-Kestner vorgenommenen Heizversuch an, bei welchem der Strahlungsverlust 23,5 Procent der gesammten Wärmeproduction ausmacht.

Dass diesem Versuche total falsche Beobachtungen zu Grunde liegen,

weiss Dr. Bunte sehr wohl. Die calorimetrisch bestimmte Verbrennungswärme der Kohle ist viel zu hoch angenommen und der im Heizversuch ausgewiesene Schornsteinverlust zum Mindesten unwahrscheinlich. Ein solches Beispiel ist daher durchaus nicht beweiskräftig.

Bei den etwa 250 durch die Dampfkessel-Untersuchungs-Gesellschaft in Wien ausgeführten Heizversuchen, an welchen ich theils direct und theils indirect betheiligt war, schwankte der Strahlungsverlust regelmässig (einige wenige abnorme Fälle ausgenommen) zwischen 4 und 10 Procent, kommt also der Wahrheit gewiss sehr nahe.

Die Kluft zwischen Theorie und Praxis, von welcher Bunte spricht, existirt hier thatsächlich nicht.

Es fällt mir nicht bei, die mit grosser Gewissenhaftigkeit und Sachkenntniss ausgeführten Untersuchungen der Münchener Station angreifen zu wollen; ich behaupte nur, dass man mit einem zweckmässig construirten kleinen Calorimeter zum Mindesten ebenso brauchbare Resultate erhalten kann, wie mit der grossen Münchener Versuchsanlage. Dabei hat das kleine Calorimeter — abgesehen von den unvergleichlich geringeren Herstellungskosten — auch den Vortheil, dass die Arbeit rasch von Statten geht. An einem Tage können von einem einzigen Beobachter ohne Uebereilung und ohne jegliche Beihülfe zwei Bestimmungen ausgeführt werden. Die Kosten der calorimetrischen Bestimmung sind daher auch nicht grösser, als die einer organischen Elementaranalyse, während ein Heizversuch (einschliesslich der Elementaranalyse) von der Münchener Station mit 220 Mark berechnet wird. Würde ein solcher Versuch alle nöthigen Aufschlüsse für die praktische Verwendung der Kohle im Grossen geben, und hätte derselbe wenigstens für eine gewisse Zeit einen bleibenden Werth, so wäre der Kostenaufwand hierfür gewiss nicht zu gross. Niemand wird aber behaupten wollen, dass Kohle von ein und derselben Provenienz auch nur einige Monate hindurch von ganz gleicher Qualität geliefert werden kann, und wenn selbst diese Möglichkeit vorhanden wäre, so fragt es sich noch: wer leistet Garantie, dass nicht schon die zweite Sendung eine wesentlich andere Qualität besitzt als die Probesendung, mit welcher der Heizversuch vorgenommen wurde?

Es ist hier nicht der Ort um des Weiteren auf diesen Punkt einzugehen, ich will nur erwähnen, dass die Lieferanten (respective Kohlengewerksbesitzer) bei Abschlüssen grösserer Lieferungen nach Qualität selbst erklären, sie seien nicht im Stande, längere Zeit (z. B. eine

Zuckerfabriks-Campagne) hindurch Kohle von gleicher Qualität zu garantiren und lassen sich in der Regel auch ganz anstandslos die contractlich vereinbarten Abzüge gefallen, wenn auf Grund der Analyse eine Abnahme der Qualität constatirt wird.

Die bisher bekannt gewordenen Calorimeter haben alle den Nachtheil, dass nur ganz kleine Quantitäten (Bruchtheile eines Grammes) der Kohle verbrannt werden können, und dass die Verbrennung niemals vollständig (d. h. ohne jede Rauchentwicklung und ohne Hinterlassung eines kohligen Rückstandes) gelingt. Diese Uebelstände sind bei unserem Calorimeter beseitigt. Die Dimensionen der Verbrennungskammer, sowie der übrigen Apparattheile sind so gewählt, dass bei jeder Bestimmung 8 bis 10 *g* Kohle verbrannt werden können.

Die Verbrennung geschieht im Sauerstoffgasstrom und wird so geleitet, dass ein Entflammen der Kohle nicht stattfindet. Die Verbrennungsproducte werden vor ihrem Austritt aus der Kammer nochmals mit Sauerstoff gemischt und durch eine Schicht glühender Zuckerkohle geleitet, um etwa noch vorhandene brennbare Gase oder Rauchproducte vollständig zu verbrennen.

Die Wasserfüllung ist so bemessen, dass bei der Verbrennung des angegebenen Kohlenquantums (5 bis 6 *g* Mineralkohle und 2 bis 4 *g* Zuckerkohle) eine Temperatursteigerung von beiläufig 10^0 C. resultirt. Die Thermometer sind in halbe Zehntelgrade getheilt und können mit Hülfe der Lupe Hundertelgrade abgelesen werden. Die beträchtliche Temperaturerhöhung von 10^0 C. macht besondere Vorsichtsmaassregeln zur Verhinderung der Wärmeausstrahlung nothwendig, welche bei den anderen Calorimetern nicht vorhanden sind.

Construction des Calorimeters.

Das auf Tafel II in $^2/_{15}$ der natürlichen Grösse schematisch dargestellte Calorimeter besteht aus folgenden Theilen:

A und A_1 die Verbrennungskammer, B das Mantelgefäss, C das innere Wassergefäss (das eigentliche Calorimetergefäss), D die innere Isolirungsschicht, E ein doppelwandiges Metallgefäss mit Wasserfüllung, F die äussere Isolirungsschicht, G ein Holzkübel, H das obere Wassergefäss, J eine ringförmige Korkplatte, K die Deckplatte, L der innere Mischer, M und M' die Mischvorrichtung für das äussere Wassergefäss, S und S_1 zwei Spiegel zur Beobachtung des Vorganges in der Verbrennungskammer T_1 bis T_{10} Thermometer.

Der wesentlichste Theil ist die Verbrennungskammer. Dieselbe ist zweitheilig und aus starkem Platin angefertigt. Der untere Theil A dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Mineralkohle und der obere A_1 zur Aufnahme von Zuckerkohle. Die Kammer ist bei a und bei b zu öffnen, um die Kohle einbringen und die beiden gebogenen Siebe c und d nach erfolgter Verbrennung behufs Reinigung herausnehmen zu können. Die Siebe sind aus Platinblech hergestellt und mit einer eigenen Maschine gelocht. Die Oeffnungen des unteren Siebes c sind so klein, dass sie nur im durchfallenden Lichte deutlich erscheinen. Das obere Sieb d besitzt etwas grössere Oeffnungen. Jedes derselben ist mit einem aufrechtstehenden Rande versehen, welcher dicht an die Gefässwand anschliesst und dadurch die Verschiebung des Siebes verhindert.

In die untere Kammer A münden drei Röhren ein. Das Rohr e dient zur Sauerstoffzufuhr von unten, durch die Mineralkohle. Das Rohr f hat einen doppelten Zweck: 1) Sauerstoffzuleitung über die Mineralkohle, um die sich aus derselben entwickelnden Gase zu verbrennen und 2) Beobachtung der Verbrennung im untern Herd durch den Spiegel S_1. Durch Spiegelung an der blanken Innenseite des nach unten sich etwas erweiternden Rohres f lässt sich während der Verbrennung der ganze untere Feuerheerd übersehen, was für die richtige Regulirung der Sauerstoffzuströmung und zur Erkennung des Schlusses der Verbrennung nothwendig ist. Das seitliche Rohr g mündet unter das Sieb d ein, ist mit kreuzförmigen Ansätzen versehen und an der Oberseite gelocht. Es dient zur Sauerstoffeinleitung in die obere Verbrennungskammer. Alle 3 Röhren (e, f und g) sind durch gut passende Ueberstockmuffen h h h mit den durch die Kuppe des Mantels gehenden Rohrstutzen verbunden.

Das Mantelgefäss B ist aus Kupfer hergestellt, innen platinirt und aussen vernickelt. Zur Dichtung der Verschraubungen i und k dienen schwache Kautschukringe. Den oberen Schluss bilden die dicht auf einander geschliffenen Metallkapseln l und l_1. Jede Deckkapsel ist mit einer Glasplatte verschlossen und trägt einen Spiegel S beziehungsweise S_1. Beide Spiegel sind um die horizontale Axe drehbar.

Das centrale Rohr m dient zur Beobachtung der Verbrennung im oberen Herd. Beide Beobachtungsröhren (f und m) bestehen im oberen, aus dem Wasser herausragenden Theile aus Glas. (Das Rohr f ist in der Zeichnung um 90° verdreht. In Wirklichkeit stehen die Spiegel

S und S_1 hinter einander, so dass der Vorgang auf den beiden Verbrennungsherden gleichzeitig beobachtet werden kann.) An der tiefsten Stelle des Mantelgefässes mündet das Gasabsaugerohr n ein. Das Rohrende steht im Innern des Gefässes etwa 1 *cm* vor, damit das bei der Verbrennung entstehende und im Gefäss B condensirte Wasser nicht in die Schlange gelangt. Unter dem Gefässe ist das Rohr spiralförmig gewunden, steigt dann in gerader Richtung auf (in der Abbildung ist es der Deutlichkeit wegen etwas gebogen) und mündet in das doppelwandige Glasgefäss o, in welches das Thermometer T_7 mittelst eines Kautschukstöpsels dicht eingepasst ist.

Die Gasabströmung steht durch den Kautschukschlauch p mit der Flasche N und mittelbar durch diese mit den beiden Aspiratoren O und P (letzterer in der Zeichnung nicht ersichtlich) in Verbindung.

Das innere Wassergefäss C, sowie das Doppelgefäss E sind aus Kupfer hergestellt, innen und aussen vernickelt. Ersteres enthält das eigentliche Calorimeterwasser, während die Wasserfüllung des letzteren den Zweck hat, die durch die Isolirungsschicht D transmittirte Wärme aufzunehmen.

Die innere Isolirungsschicht D besteht aus Eiderdunen, die äussere F aus feinen Flaumen. Ueberdies ist das Gefäss C noch mit einer Filzlage umgeben.

Die Hartgummiklötze q, q_1 und q_2 halten die Gefässe in der richtigen Entfernung von einander.

Der Holzkübel G ist rund gedreht, aussen polirt und mittelst vier Laufrollen auf den beiden Schienen der Bodenplatte verschiebbar.

Das obere Wassergefäss H ist gleichfalls aus vernickeltem Kupfer hergestellt und hat den Zweck die aus C aufsteigenden Wasserdünste zu condensiren, sowie überhaupt die nach oben ausstrahlende Wärme aufzunehmen. Durch dieses Gefäss gehen Rohrstutzen für die beiden Thermometer T_1 und T_2, für die Beobachtungsröhren f und m, sowie für die Führungsstangen des inneren Mischers. In dem Gefässe selbst befinden sich zwei Winkelthermometer T_5 und T_6. (Im Aufriss ist nur eines dieser beiden Thermometer ersichtlich und zwar ist dasselbe in die Bildebene gedreht. In Wirklichkeit stehen die beiden Thermometer hinter den beiden Beobachtungsspiegeln S und S_1.) Das Wassergefäss H ist an dem Holzring r mit Spangen befestigt und oben mit einer Filzplatte isolirt; nur die Unterseite ist frei.

Die Korkplatte J bedeckt die Isolirungsschichten D und F,

sowie das Doppelgefäss E. Diese Platte ist mit Wachs eingelassen und mit Firniss überstrichen, damit das Wasser, welches zufällig mit derselben in Berührung kommt, in die Poren des Korkes nicht eindringen kann.

Die Deckplatte K ist aus Hartgummi angefertigt und schliesst das Calorimetergefäss nach oben ab. In derselben sind die beiden Beobachtungsröhren f und m mittelst Kork fixirt, ferner sind Oeffnungen vorhanden für die Thermometer T_1 bis T_6 und für die Mischungsstangen. Um die Platte in verticaler Richtung heben zu können, sind an derselben zwei Seidenschnüre befestigt, welche über die Rollen s laufen und durch das Getriebe Q angezogen werden. Der Antrieb erfolgt durch eine archimedische Schraube, damit die Platte in jeder beliebigen Höhe stehen bleibt und ein freiwilliges Herabfallen derselben niemals vorkommen kann. Die beiden senkrechten Schienen t und t', welche den vier Laufrollen u als Führung dienen, verhindern jede seitliche Verschiebung der Platte.

Die Thermometer sind für grosse Empfindlichkeit construirt. Ihre Scala ist in halbe Zehntelgrade getheilt. Ein ganzer Grad hat die Länge von 1 *cm*, so dass die Hundertelgrade mit der Lupe noch genügend genau abgelesen werden können. In jeder Wasserfüllung befinden sich zwei Thermometer, deren Quecksilberreservoire so lang sind, dass sie die ganze Wasserschicht durchsetzen. Die beiden inneren Thermometer T_1 und T_2 sind mittelst Kork in die Deckplatte K eingepasst und werden nach Schluss der Verbrennung jedesmal herausgenommen. Die beiden äusseren Thermometer T_3 und T_4 sind in dem Schlussring des Doppelgefässes E und die beiden oberen Thermometer T_5 und T_6 in dem Gefässe H ein für allemal fixirt.

Die Lupe zum Ablesen der Thermometer ist für die Orientirung des Auges mit zwei Visirfäden versehen. Die Thermometer T_7 bis T_{10} sind nur in $^1/_2$ Grade getheilt und werden mit freiem Auge abgelesen.

Die innere Mischvorrichtung L besteht aus einer ringförmigen, mit grossen Oeffnungen versehenen Kupferplatte. Als Führungsstangen dienen die beiden Glasröhren v und v_1, welche oben und unten in Messingkapseln eingekittet sind. Die obere Führungsstange x ist aus Messingdraht hergestellt. Der Mischer wird mit Hülfe der Seidenschnur y, welche über zwei Rollen läuft, gehoben und sinkt durch sein Eigengewicht wieder zurück. Um zu verhindern, dass die Mischungsplatte über die Oberfläche des Wassers kommt, wird an der Schnur

ein kleiner Messingstab befestigt, welcher beim höchsten Stand des Mischers gegen die obere Querverbindung des Gestelles stösst.

Die Mischvorrichtung im äusseren Doppelgefäss besteht aus zwei wellenförmig gebogenen Kupferblechen M, die an Glasröhren befestigt sind, welch' letztere mit der Hand auf und ab bewegt werden. Auf solche Art wird das Wasser im cylinderförmigen Zwischenraum von E gemischt. Um auch das zwischen den beiden Böden befindliche Wasser in Bewegung zu setzen ist noch ein durchbrochener Flügel M_1 vorhanden, welcher an einer Glasröhre sitzt und durch Drehung derselben einen Viertelkreisbogen beschreibt.

Das Holzgestell R ruht auf drei Stellschrauben, um den Apparat genau vertical stellen zu können.

Zu dem Calorimeter gehören noch folgende Armaturstücke. Für die Zuströmung: ein Sauerstoffgasometer U (in der Zeichnung nicht ersichtlich), ein Trockenthurm V mit Natronkalkfüllung, eine Flasche W als Mediator, um jeden der drei Zweigströme mittelst der Schraubenquetscher z_1 z_2 z_3 nach Belieben reguliren zu können, ohne die beiden anderen dadurch zu alteriren. In dieser Flasche wird auch die Temperatur des zuströmenden Sauerstoffes gemessen (Thermometer T_8); ferner drei Waschflaschen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, davon I, II und III um die Stärke des Sauerstoffstromes und IV, um die Menge der zuströmenden Luft beurtheilen zu können. Der freie Lufteintritt in das Mantelgefäss B ist nothwendig, damit in der Verbrennungskammer immer normaler Druck herrscht. Schon bei geringer Druckdifferenz entsteht Rauch. Für die Abströmung dient eine Flasche N um die geringste Rauchbildung wahrnehmen zu können, ferner zwei Aspiratoren O und P. Von der Flasche N gehen drei Schläuche ab: 1 kommt vom Mantelgefäss B, 2 und 3 führen zu den Aspiratoren.

Der Aspirator O dient zur Aufsammlung der Hauptmenge des Gases und P zur Absaugung eines aliquoten Theiles des Gasgemisches für die Analyse. Beide Aspiratoren sind in $^1/_4$ Liter geaicht und mit Wasser gefüllt, auf welchem sich eine circa 1 *cm* starke Oelschichte befindet.

Wasserwerth des Calorimeters.

Die Ermittelung des Wasserwerthes geschah nach der bekannten Mischungsmethode. Im Ganzen wurden sieben Bestimmungen ausgeführt, wovon fünf brauchbare Resultate ergaben.

Bei drei Bestimmungen war das Gefäss C leer und durch Stehen-

lassen über Nacht das ganze Calorimeter auf die Lufttemperatur gebracht. Am nächsten Morgen wurde die Temperatur im äusseren Wasserring E, im oberen Wassergefäss H und im inneren leeren Gefäss C genau bestimmt.

Eine passende Flasche mit 5200 *cc* Wasserfüllung wurde im Wasserbade auf circa 36° C. erwärmt, sodann herausgenommen, aussen trocken abgewischt, mit einem Kautschukstöpsel verschlossen, durch mehrmaliges Umwenden das Wasser gemischt, die Flasche mit einem dicken Flanellsack umhüllt, nach einigen Minuten die Temperatur des Wassers genau bestimmt und dasselbe durch Umstürzen der Flasche rasch in das Gefäss C entleert, sodann das Calorimeter durch Herablassen der Deckplatte K verschlossen. Durch das centrale Beobachtungsrohr m wurde ein Thermometer in die demontirte, leere Verbrennungskammer eingeführt, der Mischer zeitweise in Action gesetzt und jener Punkt bestimmt, bei welchem der Temperaturausgleich zwischen T_1 und T_2 einerseits und dem mittleren durch m eingeführten Thermometer andererseits stattgefunden hatte.

Bei den anderen vier Bestimmungen wurde in gleicher Weise vorgegangen, nur mit dem Unterschiede, dass das Gefäss C nicht leer, sondern mit 2600 *cc* Wasser von der Lufttemperatur beschickt war und dann weitere 2600 *cc* Wasser von circa 45° C. zugegossen wurden.

Der Wasserwerth des oben fertig montirten Gefässes H wurde auf ähnliche Art (durch Eintauchen in Wasser von bestimmter Temperatur und Mischen) viermal bestimmt; jener des Doppelgefässes sammt Mischvorrichtung wurde aus dem Gewichte berechnet.

Bei den fünf Bestimmungen wurden für das innere Gefäss C sammt Mantelgefäss B, Platinkammer A und A_1 und Mischer L folgende Zahlen erhalten:

291,8
288,3
284,4 } Mittel rund 291.
297,6
292,2

Für das obere Gefäss H sammt Thermometer wurde der Wasserwerth mit 52 und für das äussere Doppelgefäss E sammt Thermometer und Mischvorrichung mit 615 gefunden.

Einschliesslich der Wasserfüllung ergeben sich somit folgende Zahlen:

Inneres Gefäss	Wasserwerth . .	291	= 5491
	Wasserfüllung . .	5200	
Oberes Gefäss	Wasserwerth . .	53	= 460
	Wasserfüllung . .	407	
Aeusseres Gefäss	Wasserwerth . .	615	= 5115
	Wasserfüllung . .	4500	

Bereitung der Zuckerkohle und Bestimmung des calorischen Werthes derselben.

Zur Bereitung der Zuckerkohle wurde Hutmelis in nussgrosse Stücke zerschlagen und in einem hessischen Tiegel bei gelinder Hitze verkohlt. Die stark aufgeblähte, kohlige Masse wurde in einem zweiten bedeckten Tiegel im Holzkohlenfeuer durch etwa zwei Stunden der Weissglühhitze ausgesetzt, nach dem Abkühlen in reiskorngrosse Stücke zerkleinert und durch Absieben vom feinen Pulver befreit. Letzteres wurde bei einer neuerlichen Verkohlung dem schmelzenden Zucker beigemischt. Auf solche Art wurden circa 2 *kg* Zuckerkohle bereitet. Von derselben wurden zwei Elementaranalysen und acht calorimetrische Bestimmungen ausgeführt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

C	I. Bestimmung	97,22	Mittel 97,27
	II. «	97,32	
H_2O	I. «	8,40	« 8,47
	II. «	8,54	
Asche	I. «	0,53	« 0,54
	II. «	0,55	

Daraus berechnet sich folgende Elementarzusammensetzung:

C	97,27
H	0,78
H_2O chemisch gebunden .	1,41
Asche	0,54

Nach der modificirten D u l o n g'schen Formel berechnet sich der absolute Wärmeeffect mit

$$\frac{8080 \times 97{,}27 + 34462 \times 0{,}78 - (620 \times 1{,}41)}{100} = 8120 \text{ Calorien.}$$

Von den 8 directen Bestimmungen des calorischen Werthes durch Verbrennung gaben 6 brauchbare Resultate und zwar:

7960
7967
8003
8009
8006
7946

} Mittel 7982 *)

Arbeit mit dem Calorimeter.

Nachdem das Calorimetergefäss C mit 5200 *cc* Wasser von der Lufttemperatur gefüllt ist, werden für jede Verbrennung von der zu prüfenden feinpulverigen Mineralkohle in der Regel 5—6 und von der Zuckerkohle 2—4 *g* abgewogen. Das Kohlenquantum muss so gewählt werden, dass die Temperaturerhöhung des Calorimeterwassers von 10° C. nicht viel abweicht. Die Resultate fallen nur dann genau aus, wenn bei allen Versuchen sowohl die Verbrennungsdauer, als auch die Temperatursteigerung annähernd die gleiche ist. Es muss daher bei einer jeden Kohle ein Vorversuch gemacht werden, um die richtigen Verhältnisse zu finden. Liegt die Elementar-Analyse der betreffenden Kohle vor (was in der Regel der Fall ist), so lässt sich schon daraus die Menge der Mineralkohle und Zuckerkohle, welche für eine Verbrennung nothwendig ist, mit hinlänglicher Genauigkeit berechnen. Die Verbrennungsdauer beträgt 55—60 Minuten. Die Temperatursteigerung hat man durch Anwendung einer grösseren oder geringeren Menge Zuckerkohle in der Gewalt.

Die Mineralkohle wird in der Platinkammer A abgewogen. Bei vorsichtiger Gebahrung fällt von der fein gepulverten Mineralkohle keine Spur durch das Sieb c. Ist das Sieb nicht genügend fein gelocht, so lässt sich dadurch abhelfen, dass man auf dasselbe etwas gröbere, abgesiebte Zuckerkohle ausbreitet, abwägt und dann erst das Mineralkohlenpulver aufschüttet.

Nach dem Abwägen wird die Platinkammer zusammengesetzt, mit Hülfe der Muffen im Mantelgefäss B befestigt und letzteres verschraubt.

---

*) Favre und Silbermann fanden für Zuckerkohle den Werth von 8040,
Grassi fand . . . . 7714.
Die Kohle, welche Grassi verwendete, war offenbar nicht genügend durchgeglüht.

Man wartet 15 bis 30 Minuten, bis das Gefäss B, welches sich durch das Anfassen mit den Händen etwas erwärmt hat, wieder abgekühlt ist, lässt sodann die Deckplatte herab, fügt die Thermometer T_1, T_2 und T_7 ein, stellt die erforderlichen Schlauchverbindungen her und setzt die beiden Spiegel auf.

Man wartet nun so lange bis die Temperatur constant geworden ist, liest sodann alle Thermometer ab und beginnt mit der Verbrennung.

Zu diesem Ende lässt man Sauerstoff durch das Beobachtungsrohr f in die Mitte der Verbrennungskammer eintreten, hebt die Verschlusskapsel mit dem Spiegel S ab, bringt durch Einfallenlassen eines kleinen glimmenden Holzkohlensplitters durch das Rohr m die Zuckerkohle in A_1 zur Entzündung und setzt den Spiegel wieder auf. Gleich darauf lässt man den grossen Aspirator O in Wirksamkeit treten, verschliesst die Flasche N und setzt nach einigen Minuten auch den kleinen Aspirator P in Action.

Der Wasserausfluss wird so regulirt, dass in O ungefähr $^5/_6$ und in P $^1/_6$ des ganzen Gasquantums aufgesammelt wird. Das Gesammt-Gasvolumen beträgt bei jeder Verbrennung etwa 25—30 Liter.

Die Gluth zieht sich in der Zuckerkohlenschicht allmählich nach abwärts, verlischt oben und brennt nur unten auf dem Sieb d fort. Sobald die Gluth unten angelangt ist (was sich an dem Lichtreflex durch das Rohr f wahrnehmen lässt), erfolgt auch die Entzündung der Mineralkohle in der unteren Kammer von selbst, indem kleine glühende Zuckerkohletheilchen durch das gross gelochte Sieb d auf die Mineralkohle fallen. (Manchmal dauert es einige Zeit, bis diese Entzündung stattfindet; um nicht zu lange warten zu müssen, kann man in diesem Falle die Mineralkohle mittelst eines glimmenden Holzkohlensplitters anzünden, den man durch das Beobachtungsrohr f einfallen lässt.) Nachdem die Mineralkohle an einer Stelle glüht, verstärkt man den Sauerstoffstrom durch f und lässt auch durch das Rohr g Sauerstoff eintreten. Die Gluth verbreitet sich alsbald über die ganze Oberfläche der Mineralkohle und die Verbrennung dieser letzteren erfolgt allmählich von oben nach unten. Gegen das Ende der Verbrennung wird die Sauerstoffzuleitung durch g abgesperrt und jene durch e dafür geöffnet.

Bei regelrechtem Gange muss die Kohle ruhig fortglimmen, ohne zu flammen; es darf keine Spur von Rauch in der Flasche N zum Vorschein kommen (was lediglich von der richtigen Regulirung der beiden Sauerstoffströme abhängt) und muss sowohl die Mineralkohle, als

auch die Zuckerkohle vollständig ausbrennen. Selbst bei ganz correcter Füllung und Zusammenstellung des Apparates gehört aber immer noch gewisse Uebung dazu, die Verbrennung tadellos zu Ende zu führen.

Während der Verbrennung wird in regelmässigen Zeitintervallen (immer nach Auslauf von je 2 Litern aus dem grossen Aspirator) das Thermometer T_7 abgelesen und sodann der Mischer einige Mal auf und ab bewegt.

Ist die Kohle auf beiden Feuerheerden ausgebrannt, so werden die Sauerstoffzuleitungen abgesperrt und die beiden Aspiratoren ausser Thätigkeit gesetzt. Man mischt jetzt so lange, bis die beiden inneren Thermometer T_1 und T_2 gleiche Temperatur zeigen, wartet bis keine Temperaturerhöhung mehr stattfindet und liest alsdann alle Thermometer (einschliesslich T_9 für Lufttemperatur und T_{10} für die Temperatur des Gases im grossen Aspirator) der Reihe nach ab. Das Temperatur-Maximum im Gefäss C bleibt durch etwa 5 Minuten vollkommen constant, so dass sich dieser Punkt mit voller Sicherheit bestimmen lässt. Das Sinken der Temperatur geht auch später, so lange das Calorimeter noch geschlossen ist, nur sehr langsam vor sich.

Nach der Ablesung werden die Thermometer T_1 und T_2 entfernt und die beiden Spiegel abgenommen. Die Deckplatte wird mittelst des Getriebes langsam gehoben, der Holzkübel zurückgeschoben, das Mantelgefäss geöffnet und die Platinkammer demontirt.

Das Gefäss C wird mit Hülfe eines Hebers entleert, trocken ausgewischt und ist sodann zur neuerlichen Beschickung mit dem Normalquantum Wasser von der Lufttemperatur bereit. Desgleichen wird das Mantelgefäss B innen und aussen abgetrocknet, das Schlangenrohr ausgeblasen und der Mischer, sowie die Unterseite des Gefässes H von dem anhaftenden Condensationswasser befreit.

Nachdem das Gasvolumen in den beiden Aspiratoren abgelesen ist, wird O durch den Hahn α so weit mit Wasser gefüllt, dass bei β Oel zum Vorschein kommt. Das im kleinen Aspirator P befindliche Gas wird analysirt. Das abgesaugte Gas besteht durchschnittlich aus:

50—60 Vol. % Kohlensäure,
0,2—0,8 « « Kohlenoxyd,
10—15 « « Sauerstoff,
30—40 « « Stickstoff

und ist mit Wasserdampf vollkommen gesättigt.

Die geringe Menge von Kohlenoxyd entsteht durch Reduction aus der Kohlensäure beim Durchstreichen der glühenden Zuckerkohle. Bei richtiger Regulirung der Sauerstoffzufuhr bleibt der Kohlenoxydgehalt des Gasgemisches in der Regel unter 0,5 %.

Bei jeder Analyse wird auch auf anderweitige brennbare Gase (Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe) geprüft, und sobald selbst nur Spuren derselben vorhanden sind, die betreffende calorimetrische Bestimmung als unverlässlich verworfen.

Berechnung des absoluten Wärme-Effectes der untersuchten Kohle.

Als Rechnungsbeispiel ist die Wilczek-Ostrauer Steinkohle (Nr. 1 der angeschlossenen Tabelle) gewählt.

Zu dem Versuche wurden

5,016 *g* Mineralkohle und
2,750 *g* Zuckerkohle

verwendet.

Beobachtungs-Resultate.

Temperaturablesungen am Calorimeter					
Thermometer		Vor	Nach	Differenz	Mittel
Aeusseres Gefäss E	T_3	18,01	18,20	0,19	0,20
	T_4	18,02	18,23	0,21	
Inneres Gefäss C	T_1	18,05	28,54	10,49	10,49
	T_2	18,05	28,54	10,49	
Oberes Gefäss H	T_5	18,04	21,80	3,76	3,78
	T_6	18,04	21,84	3,80	

Mittlere Temperaturen in Graden Cels.
des zuströmenden Sauerstoffes . 17,9 (T_8
der zuströmenden Luft . . . . 18,0 (T_9
des abströmenden Gases . . . 22,1 (T_7
des Gases im Aspirator . . . 18,0 (T_{10}
Barometerstand 750 *mm.*
Wasser-auslauf { aus O = 23,5, aus P = 4,5 } Summa 28 *l.*
Reductionsfactor *)
$1 + 0,00366 \times 18 \times \frac{760}{750} = 1,07.$

*) Zur Reduction der Gasvolumina von 18° C. und 750 *mm* Quecksilberdruck auf das Volumen bei 0° und 760 *mm* Druck.

Gas-Analyse			Berechnung der Wärmecapacitä des abströmenden Gases			
	Vol. %	Liter	× Umwandlungsfactor *)	= Grammen	× spec. Wärme	= Wärmecapacit
Kohlenoxyd . .	0,4	0,11	$\times \frac{1,2515}{1,07}$	= 0,13	× 0,2425	= 0,03
Kohlensäure . .	51,3	14,36	$\times \frac{1,9666}{1,07}$	= 26,42	× 0,2025	= 5,35
Sauerstoff	12,6	3,53	$\times \frac{1,2936}{1,07}$	= 4,27	× 0,2175	= 0,93
Stickstoff	33,5	9,38	$\times \frac{1,2566}{1,07}$	= 10,97	× 0,2438	= 2,67
Wasserdampf**)	2,2	0,62	$\times \frac{0,8064}{1,07}$	= 0,46	× 0,4805	= 0,22
Summe . .	100,0	28,00				9,20

Wärmecapacität × ° C. = Calorien,
9,20 × 22,1 = 203,3.

Durch die abziehenden Gase werden demnach 203,3 Calori entführt.

Berechnung der zugeströmten Luft und des freien Sauerstoffes.

Im abströmendem Gas sind 10,97 *g* Stickstoff enthalten, sprechend:

$$\frac{10,97 \times 100}{77} = 14,25\ g \text{ atmosphärischer Luft.}$$

*) Zur Verwandlung der Gasvolumina (Liter bei 18° C. und 750 Grammen:

$$\frac{\text{Litergewicht (bei 0° und 760 } mm\text{) in Grammen}}{\text{Reductionsfactor}} = \text{Grammen.}$$

**) Das Gas ist bei der Abströmungs-Temperatur mit Wasserdam tigt. Die Menge Wasserdampf in Volumprocenten (V) ergibt sich aus d

$V = \frac{e}{0,01\,b}$, worin e den Dunstdruck in *mm* und b den Barometerstand Der Temperatur von 18° C. entspricht ein Dunstdruck von 15,33 *n*

$$V = \frac{15,33}{7,50} = 2,2.$$

Sauerstoff im Kohlenoxyd $\frac{0,13 \times 4}{7}$ = ... 0,07

» in der Kohlensäure $\frac{26,42 \times 8}{11}$ = ... 19,21

» zur Verbrennung des H in der Mineral- und Zuckerkohle $\frac{3,10 \times 5 + 0,78 \times 2,8}{100} \times 8$ = . . . 1,41

» zur Verbrennung des S in der Mineralkohle $\frac{0,39 \times 5}{100}$ = ... 0,02

» ungebunden = ... 4,27

24,98

» in der zugeströmten Luft (14,25—10,97) . . . —3,28

» als solcher zugeströmt 21,70

Durch die zuströmenden Gase (Luft und Sauerstoff) wurden zugeführt:

	g	spec. Wärme	°C.	= Calorien
Luft	14,25 ×	0,238 ×	18,0	= 61,0
Sauerstoff	21,70 ×	0,218 ×	17,9	= 84,7
				145,7 Calorien

Zusammenstellung der Resultate.

	Wasser-Werth.*)	Tempt. Zunahme.	Calorien
Wärmeabgabe an das innere Gefäss C . .	5491 ×	10,49 =	57600,6
» » » obere » H . .	460 ×	3,78 =	1738,8
» » » äussere » E . .	5115 ×	0,20 =	1023,0
Wärmeverlust durch Bildung von Kohlenoxyd	2403 ×	0,13 =	312,4
» » das abziehende Gas	(203,3—145,7) =		57,6
			60732,4
Durch die Zuckerkohle producirte Calorien	(7982 × 2,75) =		21950,5
» » Mineralkohle » « . . . . . . =			38781,9

$$\frac{38782,9}{5,016} = 7732 \text{ Calorien.}$$

*) Siehe pag. 463.

Bei der 2. Bestimmung wurden 7784 Calorien gefunden.
Das Mittel aus beiden Bestimmungen ergibt daher:

7758 Calorien.

Die organische Elementar-Analyse dieser Kohle ergab folgende Resultate:

Kohlenstoff	I.	77,22	Mittel	77,28
	II.	77,34		
Gesammt-Wasser	I.	43,20	»	43,41
	II.	43,62		
Hygroskop. Wasser	I.	2,93	»	2,91
	II.	2,89		
Stickstoff				0,19
Schwefel	I.	0,41	Mittel	0,39
	II.	0,37		
Asche	I.	4,21	»	4,12
	II.	4,03		
Kohlensäure	in der Kohle			1,07
	» » Asche			6,70

Daraus berechnete Kohlenstoff-Correctur

$$\frac{4,12 \times 6,7}{100} = 0,28 \qquad \begin{array}{r} 1,07 \\ -0,28 \\ \hline 0,79 \end{array} \text{ Kohlensäure}$$

$$0,79 \times \frac{3}{11} = 0,22 \text{ Kohlenstoff.}$$

Corrigirter Kohlenstoff-Gehalt **77,28 — 0,22 = 77,06**.

$$\text{Wasserstoff } \frac{43,41 - 2,91}{9} = 4,50.$$

Demnach stellt sich die Elementar-Zusammensetzung wie folgt:

Kohlenstoff	77,06
Wasserstoff	4,50
Sauerstoff	11,22
Stickstoff	0,19
Hygroskop. Wasser	2,91
Asche	4,12
	100,00

Aus dieser Zusammensetzung berechnet sich die Verbrennungswärme nach der Dulong'schen Formel mit

$$\frac{8080\,C + 34462\left(H - \frac{O}{8}\right)}{100} = 7295 \text{ Calorien.}$$

Bei der directen Bestimmung im Calorimeter wurden 7758 Calorien gefunden. Es ergibt sich somit eine Differenz von 7758 — 7295 = 463 Calorien oder $\frac{463 \times 100}{7295} = 6{,}35$ Proc. des Heizwerthes zu Gunsten der directen Bestimmung.

Nachfolgende Tabelle enthält die Resultate von 37 Kohlenuntersuchungen. Die meisten dieser Kohlenproben wurden bei Heizversuchen im Grossen entnommen und repräsentiren das Mittel aus 10 bis 50 Meter-Centner. Die Probenahme geschah mit grosser Sorgfalt. Aus der gesammelten grossen Durchschnittsprobe wurde nach der von Scheurer-Kestner angegebenen Methode der successiven Theilung die Probe für die chemisch-physikalische Untersuchung genommen. Einige Proben wurden auch von den Kohlengewerken direct eingesandt.

Von jeder Kohlenprobe wurden mindestens zwei Elementar-Analysen und zwei calorimetrische Bestimmungen ausgeführt. Als zulässige Maximal-Differenzen wurden angenommen:

im	C-Gehalt	0,3	Procent
»	H-Gehalt	0,1	»
»	H_2O-Gehalt	0,2	»
»	Aschen-Gehalt	0,4	»
»	calorischen Werthe	1,0	»

Tabellarische Uebersicht
geordnet nach der Differenz des nach Dulong berechneten und des durch directe Verbrennung der Kohle im Calorimeter gefundenen Werthes.

No.	Bezeichnung der Kohle.	Elementar-Zusammensetzung						Gehalt an verbrennlichem Schwefel	Calorien		Differenz	
		C	H	O	N	hygroskopisches H_2O	Asche		berechnet nach Dulong*)	direct ermittelt	in Calorien	in % des berechn. Werth.
1	Wilczek-Ostrauer-Steinkohle	77,06	4,50	11,22	0,19	2,91	4,12	0,39	7295	7758	+ 463	+ 6,35
2	Erzherzog-Albrecht. Ostrauer-Steinkohle.	74,21	4,19	9,82	0,33	3,22	8,23	0,71	7016	7443	+ 427	+ 6,09
3	Königshütte-Steinkohle. Preussen.	70,38	4,07	11,85	0,59	8.82	4,29	0,44	6535	6920	+ 385	+ 5,91
4	Karwiner-Larisch. Ostrauer-Steinkohle.	73,72	4,25	10,39	0,31	3,96	7,37	0,50	6973	7368	+ 395	+ 5,67
5	Morgenstern-Steinkohle. Preussen.	61,10	3,17	13,93	0,41	9,07	12,32	0,57	5430	5728	+ 298	+ 5,49
6	Hermenegilde-Steinkohle. Nieder-Schlesien.	71,02	4,17	11,46	0,18	2,60	10,57	0,21	6683	6992	+ 309	+ 4,62
7	Dombrauer-Steinkohle. Poln.-Ostrau.	74,69	4,23	12,42	0.07	3,03	5,56	0,50	6959	7280	+ 321	+ 4,61
8	Carolinen-Steinkohle. Preussen.	61,42	3,23	13,64	0,24	7,29	14,18	0,78	5487	5758	+ 271	+ 4,57
9	Glückshilf I Steinkohle. Waldenburg.	70,50	3,94	9,28	0,19	1,60	14,49	0,63	6654	6955	+ 301	+ 4,52
10	Jaklowetz-Steinkohle Nieder-Schlesien.	72,59	3,90	10,08	0,20	2,40	10,83	0,35	6775	7044	+ 269	+ 3,97
11	Waterloo-Steinkohle. Preussen.	69,70	3,74	13,60	0,40	6,28	6,28	0,40	6335	6571	+ 236	+ 3,73

*) Ohne Berücksichtigung des hygroskopischen Wassers und des verbrennlichen Schwefels.

Bezeichnung der Kohle.	Elementar-Zusammensetzung						Gehalt an verbrennlichem Schwefel	Calorien		Differenz	
	C	H	O	N	hygroskopisches H_2O	Asche		berechnet nach Dulong	direct ermittelt	in Calorien	in % des berechn. Werth.
Pilsen-Priesen-Komotauer-Steinkohle.	46,48	3.41	14,21	0,22	29,14	6,54	0,34	4317	4477	+ 160	+ 3,71
Michalkowitz-Steinkohle. Nieder-Schlesien.	70,47	3,88	11,13	0,27	3,07	11,18	0,26	6552	6753	+ 201	+ 3,07
Georg-Steinkohle. Preussen.	65,93	3,51	13,69	0,29	7,93	8,65	0,48	5947	6120	+ 173	+ 2,91
Zuckerfabrik-Skrochowitz-Steinkohle C. Provenienz unbekannt.	72,08	4,06	11,65	0,42	4,13	7,66	0,58	6720	6885	+ 165	+ 2,46
Westende-Steinkohle. Preussen.	71,02	3,89	12,78	0,42	4,60	7,29	0,65	6528	6665	+ 137	+ 2,10
Glückshilf II. Steinkohle. Waldenburg.	70,83	3,94	9,22	0,30	1,69	14,02	0,79	6685	6822	+ 137	+ 2,05
Fanny-Steinkohle. Preussen.	66,39	3,82	14,79	0,31	8,30	6,39	0,50	6043	6159	+ 116	+ 1,92
Wildensteinsegen-Steinkohle. Preussen.	67,01	3,58	12,95	0,24	8,56	7,66	0,48	6090	6202	+ 112	+ 1,84
Bustéhrad-Kladnoer-Braunkohle.	57,27	3,17	11,00	0,21	9,07	19,28	0,02	5246	5342	+ 96	+ 1,83
Brüxer-Braunkohle.	50,09	3,44	15,73	0,29	26,43	4,02	0,18	4554	4631	+ 77	+ 1,69
Ajka-Braunkohle.	46,26	2,74	13,69	0,10	16,44	20,77	1,85	4093	4160	+ 67	+ 1,64
Neuroder-Wenzeslausgrube. Förder-Kleinkohle.	74,22	4,24	10,38	0,35	3,92	6,89	1,02	7010	7113	+ 103	+ 1,47
Salgo-Tarjaner Braunkohle. Ungarn.	51,81	3,79	13,97	0,67	11,37	18,39	0,94	4889	4950	+ 61	+ 1,25
Ferdinandgrube-Steinkohle. Ober-Schlesien.	73,50	4,26	13,06	0,29	5,16	3,73	0,31	6845	6907	+ 62	+ 0,91

No	Bezeichnung der Kohle.	Elementar-Zusammensetzung C	H	O	N	hygroskopisches H_2O	Asche	Gehalt an verbrennlichem Schwefel	Calorien berechnet nach Dulong	Calorien direct ermittelt	Differenz in Calorien	Differenz in % des berechn. Werth.
26	Morgenroth-Kohle. Steinkohle. Preussen.	68,90	3,75	14,03	0,36	9,87	3,09	0,39	6318	6366	+ 48	+ 0,76
27	Julius-Schacht-Steinkohle. Rossitz.	72,01	4,09	10,57	0,16	3,09	10,08	0,51	6773	6796	+ 23	+ 0,34
28	Zuckerfabr. Skrochowitz-Steinkohle A. Provenienz unbekannt.	77,36	4,26	10,70	0,32	3,10	4,26	0,60	7257	7280	+ 23	+ 0,32
29	Zuckerfabr. Skrochowitz-Steinkohle B. Provenienz unbekannt.	76,39	4,49	10,63	0,27	2,77	5,45	0,47	7260	7276	+ 16	+ 0,22
30	Eugenie-Steinkohle. Preussen.	69,05	4,01	12,61	0,23	6,47	7,63	0,69	6417	6431	+ 14	+ 0,22
31	Freiensteiner-Braunkohle. Steiermark.	60,66	4,06	18,89	0,26	10,93	5,20	0,19	5487	5443	— 44	— 0,80
32	Veronika-Steinkohle. Preussen.	75,87	4,56	10,96	0,20	3,69	4,72	0,53	7230	7166	— 64	— 0,89
33	Chasé-Steinkohle. Preussen.	72,28	3,88	12,50	0,37	7,89	3,08	0,69	6641	6578	— 63	— 0,95
34	Pankraz-Braunkohle. Böhmen.	67,21	3,77	10,01	0,26	7,58	11,17	0,39	6299	6217	— 82	— 1,30
35	Neuroder-Wenzeslausgrube Josef-Flötz.	79,13	4,40	8,36	0,34	2,84	4,93	2,18	7548	7406	— 142	— 1,88
36	Köflacher-Lignit.	44,42	3,57	16,85	0,09	27,62	7,45	0,41	4092	3989	— 103	— 2,52
37	Louisenglück-Steinkohle. Preussen.	70,24	3,84	12,32	0,73	9,09	3,78	0,43	6468	6265	— 203	— 3,12

Die Zahl aller bisher von mir und meinen beiden Assistenten Herren E. Wagner und H. Smattosch calorimetrisch untersuchten Kohlen beträgt 55. Die übrigen in der Tabelle nicht angeführten 21 Proben sind Gemische von zwei oder mehreren Kohlensorten, welche bei Heizversuchen entnommen wurden. Dabei sind die ersteren Untersuchungen, welche mit dem noch mangelhaften Calorimeter ausgeführt wurden, nicht mitinbegriffen. Im grossen Ganzen sind die von uns gefundenen calorischen Werthe im Verhältniss zu den nach der Dulong'schen Formel berechneten Wärme-Einheiten etwas höher als bei den Versuchen der Münchner Station, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt.

Differenz zwischen der im Calorimeter beobachteten und der nach Dulong berechneten Verbrennungswärme in Procenten des berechneten Werthes.	Zahl der untersuchten Kohlen		Procent von der Anzahl der untersuchten Kohlen	
	Bunte*)	Schwackhöfer	Bunte	Schwackhöfer
Plus.				
Zwischen 6 u. 7 % (Maximum 6,35 %)	—	4	—	7,27
„ 5 „ 6 „	—	5	—	9,09
„ 4 „ 5 „	1	4	2,78	7,27
„ 3 „ 4 „	—	4	—	7,27
„ 2 „ 3 „	1	6	2,78	10,91
„ 1 „ 2 „	3	10	8,33	18,18
„ 0 „ 1 „	3	9	8,33	16,36
Minus.				
Zwischen 0 u. 1 %	7	6	19,44	10,91
„ 1 „ 2 „	5	3	13,89	5,46
„ 2 „ 3 „	1	2	2,78	3,64
„ 3 „ 4 „	9	2	25,00	3,64
„ 4 „ 5 „	3	—	8,33	—
„ 5 „ 6 „	1	—	2,78	—
„ 6 „ 7 „ (Maximum 6,48 %)	2	—	5,56	—
	36	55	100,00	100,00

Ein genauer Vergleich ist allerdings nicht zulässig, weil nicht dieselben Kohlen an beiden Orten untersucht wurden. So viel lässt sich aber doch entnehmen, dass die von uns gefundenen Werthe sich jenen

*) II. Bericht der Heizversuchs-Station München 1881.

der Münchner Station nähern und bedeutend abweichen von den Zahlen, welche Scheurer-Kestner angibt.

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den nach Dulong berechneten Wärme-Einheiten sind Theils plus, Theils minus, ohne dass sich dieses Verhalten in Beziehung zur Elementar-Zusammensetzung der Kohle bringen liesse. Bei ungefähr $^1/_4$ aller von uns ausgeführten Bestimmungen liegen die in Rede stehenden Differenzen innerhalb der Beobachtungsfehler (nämlich 1 % des calorischen Werthes, plus oder minus). Bei allen übrigen Bestimmungen sind die Unterschiede jedoch so bedeutend, dass sie nicht vernachlässigt werden können. Bei einer jeden genauen Kohlenuntersuchung ist daher die calorimetrische Brennwerthbestimmung unerlässlich.

Ueber Milchfettbestimmungen.

Von

Prof. Dr. **Leo Liebermann.**

1. Die volumetrische Methode.

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift eine neue, volumetrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch publicirt.*) Dieselbe wurde von C. H. Wolff**) einer Prüfung unterzogen, wobei er fand, dass meine Methode um 0,2 % mehr Fett gab als die directe gewichtsanalytische, Eintrocknen der Milch auf Quarzsand und Extraction mit Aether. Zugleich gab er auch eine anscheinend plausible Erklärung dieses Befundes, welche darin besteht, dass 50 *cc* Aether, mit 50 *cc* mit Kali versetzter Milch geschüttelt, nach der Trennung der beiden Flüssigkeiten, was ihr Volum betrifft, eine ähnliche Aenderung erfahren dürften wie Wasser und Aether, wenn sie mit einander geschüttelt werden, so dass die bei meiner Methode resultirende Aetherfettlösung thatsächlich nicht mehr einem gleichen Volum Milch entsprechen würde, sondern um so viel mehr, als sich Aether in der Milch gelöst hatte, da der in der Flüssigkeit gelöste Aether nach Soxhlet kein Fett in Auflösung hält. Kurz die ätherische Fettlösung wäre nach

*) Diese Zeitschrift **22**, 383.

) Pharmaceutische Centralhalle 1883 p. 435; diese Zeitschrift **23, 87.

Wolff concentrirter als ich angenommen hatte. Wolff schlägt daher vor, meine Methode in der Weise abzuändern, dass statt 50 *cc* 55 oder 44 *cc* Aether verwendet werden.

Obwohl ich nach den zahlreichen, stets übereinstimmenden Bestimmungen, welche nach meiner Methode ausgeführt worden, gleich beim Erscheinen der Wolff'schen Arbeit davon überzeugt war, dass hier irgend ein Irrthum vorliegen müsse, war es mir doch bis jetzt nicht möglich denselben durch eine neuere Publication richtig zu stellen, da mannigfache und zahlreiche andere Arbeiten, wie sie eine stark frequentirte Versuchsstation bietet, meine Zeit völlig in Anspruch nahmen.

Bevor ich mit Hülfe der weiter unten folgenden analytischen Belege das Irrthümliche jener Behauptung, dass meine Methode zu hohe Resultate gebe, darlege, sei es mir gestattet auf die Frage näher einzugehen, ob es gerechtfertigt ist, wenn Wolff die Verhältnisse, welche sich beim Schütteln von Wasser mit Aether ergeben, ohne Weiteres auf Milch überträgt? Man wird aus dem Folgenden sehen, dass dies nicht der Fall ist.

In eine in halbe Cubikcentimeter getheilte Messröhre habe ich 30 *cc* Milch und 3 *cc* Kalilauge gebracht, nach dem Durchschütteln mit aufgesetztem Korkstöpsel habe ich diese Mischung vorsichtig mit 30 *cc* wasserhaltigem Aether überschichtet — die Aetherschicht nahm in der Messröhre nicht den Raum zwischen 33 und 63, sondern zwischen 32 und 62 *cc* ein, was sich so erklären lässt, dass beim Schütteln der Kalilauge mit Milch ein Theil der Mischung an den Wänden haften blieb. Vielleicht findet aber auch eine mässige Contraction statt, wenn Kalilauge mit Milch geschüttelt wird. —

Ich habe nun wieder mit aufgesetztem Pfropf tüchtig durchgeschüttelt und dann, längere Zeit hindurch, dem Gemisch leichte, verticale Stösse gegeben, um das Aufsteigen der Aetherfettlösung zu beschleunigen. Nach dem völligen, klaren Absetzen ergaben sich folgende Verhältnisse:

Die Flüssigkeit in der Röhre zeigt drei scharf getrennte Schichten: die untere, rothe, reicht bis zum 32 *cc* andeutenden Theilstrich, die mittlere, gelbweisse, undurchsichtige, emulsionsartige von 32—39, und die obere, wasserhelle, klare Aetherschicht bis 61,5 *cc*.

Diese mit der emulsionsartigen Schicht erfüllt daher, bis auf eine wohl kaum in Betracht zu ziehende Differenz von 0,5 *cc*, den gleichen Raum wie früher der Aether allein, die untere, rothe Schicht genau denselben Raum wie die mit Kali geschüttelte Milch.

Es folgt hieraus wohl zweifellos, dass sich die ätherische Fettlösung vollständig abscheidet, dass jedoch ein Theil derselben nicht klar wird, sondern eine emulsionsartige Flüssigkeit bildet, die vielleicht durch den Seifengehalt der Milch (Einwirkung der starken Kalilauge auf das leicht verseifbare Milchfett) erzeugt wird.

Es ist demnach klar, dass die Verhältnisse hier anders liegen, als bei Mischungen von Wasser mit Aether.

Weiter und im Anschluss an die soeben gewürdigte Behauptung beruft sich Wolff auf folgende Aeusserung Soxhlet's: »Schüttelt man gemessene Mengen von Milch, Kalilauge und Aether zusammen, so löst sich, wie schon bekannt, das Fett vollständig in Aether und sammelt sich nach kurzem Stehen als klare Aetherfettlösung an der Oberfläche. Ein kleiner Theil des Aethers bleibt hierbei in der unterstehenden Flüssigkeit gelöst ohne jedoch Fett in Auflösung zu halten. Mit Aether gesättigtes Wasser löst keine Spur Fett.« *)

Es scheint mir als wenn diese, allerdings nicht ganz präcis formulirten Sätze von Wolff nicht ganz richtig interpretirt worden wären.

Die Aethermenge, welche bei der Methode von Soxhlet in Form einer Emulsion in der unterstehenden Flüssigkeit bleibt und sich erst viel später als die klare Aetherfettlösung trennt, kann namentlich im Verhältniss zu den angewandten 60 *cc* nicht klein sein, noch wäre es richtig anzunehmen, dass dieser Aether kein Fett enthält.

Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man die klare Aetherfettlösung, welche nach dem völligen Absitzen bei der Methode Soxhlet's resultirt, durch den Scheidetrichter trennt und in der wässerigen, jedoch die Emulsion enthaltenden Flüssigkeit eine Fettbestimmung macht.

Eine Milch, welche bei der directen gewichtsanalytischen Bestimmung (Extraction der auf Glaspulver eingetrockneten Milch) 4,229 %, bei der Bestimmung nach Soxhlet 4,2 % Fett gab, wurde in der oben erwähnten Weise behandelt und in der unter der klaren Aetherfettlösung befindlichen Flüssigkeit, durch Ausschütteln mit Aether, noch 1,484 *g* Fett gefunden. Andere Versuche, die des weiteren hier anzuführen überflüssig wäre, haben Aehnliches ergeben.

Da ich nicht annehmen kann, dass Soxhlet all dies entgangen sein sollte, und da er ausdrücklich sagt, dass nur eine kleine Menge Aethers,

*) Aräometrische Methode u. s. w. Sonder-Abdruck aus der Zeitschrift des landw. Vereins in Bayern p. 2 und Anmerkung daselbst.

welche kein Fett enthält, gelöst bleibt, so glaube ich dass er diejenige Menge Aether gemeint hat, welche auch nach Abscheidung der öfters erwähnten Emulsion noch in der unterstehenden Flüssigkeit gelöst bleibt. Diese ist nun wirklich so gering, dass, wie auch Hoppe-Seyler*) bemerkt, eine Correctur unnöthig ist.

Die folgenden vergleichenden Fettbestimmungen werden nun beweisen, dass meine Methode thatsächlich genaue Resultate gibt, die weit entfernt zu hoch zu sein, manchmal noch um einige Hundertel Procente zu niedrig sind.

Milch I.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes wurden drei verschiedene Methoden gewählt.

1) Die directe gewichtsanalytische, Eintrocknen von 10 *cc* Milch auf Glaspulver und Extraction mit Aether am Rückflusskühler im Soxhlet'schen Extractionsapparat.
2) Die aräometrische Methode von Soxhlet.
3) Meine Methode, sowohl in ihrer ursprünglichen Form, Schütteln von 50 *cc* mit Kali versetzter Milch mit 50 *cc* wasserhaltigen Aethers, als auch
4) in der von Wolff vorgeschlagenen Modification mit 54 *cc* Aether.

Die Resultate sind folgende:

1) Directe gewichtsanalytische Bestimmung . . . 4,229 % Fett.
2) Aräometrische Bestimmung nach Soxhlet . . 4,200 « «
3) Meine Methode mit 50 *cc* Aether und zwar:
   Probe a) direct gewogen . . . 4,186 % Fett.
   « b) « « . . . 4,187 « «
   « « volumetrisch bestimmt . 4,276 « «
4) Meine Methode in der Modification von Wolff mit 54 *cc* Aether
   direct gewogen . . . . 3,872 %
   volumetrisch bestimmt . . 3,916 «

Die Bestimmung nach Soxhlet weicht daher von der directen gewichtsanalytischen um circa 3 Hundertel, die Bestimmung nach meiner Methode, wenn die erhaltene Fettmenge gewogen wird, um circa 4 Hundertel, wenn sie gemessen wird um + 47 Tausendstel Procent ab, während die Modification von Wolff mit 54 *cc* Aether bei der Wägung um 0,357 %, bei Messung der Fettmenge um 0,313 % zu wenig gibt.

---

*) Handbuch der physiol. und pathol. chem. Analyse 5. Aufl.

Milch II.

1) Bestimmung nach Soxhlet . . . . 4,70 % Fett.

2) Nach meiner Methode mit 50 *cc* Aether

gewogen . . . . . . 4,645 %

gemessen . . . . . 4,629 «

3) Nach der Modification von Wolff mit 54 *cc*

gewogen . . . . . . 4,3075 % Fett,

nach. der Modification von Wolff mit 55 *cc*

gewogen . . . . . . 4,2135 % Fett.

Milch III.

1) Nach Soxhlet . . . . 3,93 % Fett.

2) Nach meiner Methode mit 50 *cc*

Probe a) gewogen . . 4,005; gemessen . . 3,9285

« b) « . . 4,010; « . . 4,063

3) Nach Wolff mit 55 *cc*

gewogen . . 3,610; gemessen . . 3,596.

Während also meine Methode bei Anwendung von nur 50 *cc* Aether überall die wünschenswerthe Uebereinstimmung zeigt, gibt die Modification von Wolff immer erheblich zu wenig Fett; was nach dem, was Eingangs dieser Arbeit vorgebracht wurde, ganz natürlich ist.

Uebrigens habe ich noch eine ganze Reihe von Bestimmungen theils selbst ausgeführt, theils von den Herren Dr. Asboth und Gyöngyössy ausführen lassen.

Diese letzteren mögen hier noch Platz finden.

Milch IV.	Nach Soxhlet	3,35 %	Fett
	Nach Wolff's Modific. mit 55 *cc* Aether .	3,159 «	«
« V.	Nach Soxhlet	4,42 «	«
	Nach Wolff's Modific. mit 55 *cc* Aether .	4,169 «	«
« VI.	Nach Soxhlet	3,48 «	«
	Nach Wolff mit 55 *cc* Aether	3,246 «	«
« VII.	Nach Soxhlet	4,44 «	«
	Nach Wolff mit 55 *cc* Aether	4,328 «	«
« VIII.	Nach Soxhlet	3,68 «	«
	Nach Wolff mit 55 *cc* Aether	3,525 «	«

Wie es nun kommt, dass Wolff bei Anwendung meines Verfahrens doch um 0,2 % zu hohe, bei seiner Modification jedoch befriedigende Resultate erhalten hat, kann ich nur vermuthungsweise so erklären,

dass Wolff das nach meiner Methode gewonnene Milchfett vielleicht nicht genügend getrocknet hat.

Ist das der Fall, so kann ich mich allerdings nicht frei von aller Schuld sprechen, da ich in meinem Buche die chemische Praxis u. s. w. auf pag. 81 das Trocknen bei 100° C. empfehle. Freilich habe ich in der später erschienenen Abhandlung, und Wolff citirt diese, ein viertelstündiges Trocknen zwischen 100—105° oder Erwärmen über einer kleinen Flamme bis zur Gelbfärbung empfohlen, doch gestehe ich gerne zu, dass die Wichtigkeit dieser Operation auch dort nicht genügend hervorgehoben wird. — Das Milchfett hält eine gewisse Menge Wasser mit grosser Kraft zurück.

Diese Menge scheint auch bei gleichen Mengen Milchfett eine wechselnde zu sein, steigt aber jedenfalls mit der Fettmenge, so dass nach meinen neueren Erfahrungen ein viertelstündiges Trocknen, namentlich bei fettreicher Milch, nicht immer genügt. Um ganz sicher zu gehen empfehle ich daher ein mindestens halbstündiges Erhitzen bei 110° C.

Im Folgenden will ich einige Modificationen beschreiben, die ich bei der volumetrischen Methode der Milchfettbestimmung für zweckmässig gefunden habe und kann versichern, dass man bei der Art zu operiren, wie ich es nun empfehlen will, vollkommen genaue Resultate erzielen wird.

Da ich die Erfahrung gemacht habe, dass das exacte Handhaben der Messpipetten (siehe meine Abhandlung a. a. O. p. 383, No. 3 der Erfordernisse, sowie auch die chem. Praxis auf dem Gebiete der Gesundheitspflege und gerichtl. Medicin 1883 p. 80), bei weniger Geübten mit Schwierigkeiten verbunden sein kann, habe ich Glashahnbüretten anfertigen lassen, welche die Messpipetten überflüssig machen und zwar Büretten in zweierlei Form:

Fig. 56 (a. d. folg. Seite) gestattet die Verwendung jedes Kölbchens, welches weniger als 47, oder eben 47 *cc* fasst, da auf jeden beliebigen Strich eingestellt werden kann. Am schärfsten kann auf o eingestellt werden, wenn man ein genau 45 *cc* fassendes Kölbchen anfertigen lässt.

Fig. 57 kann nur bei einem Kölbchen von 44—45 *cc* Rauminhalt angewendet werden, bietet jedoch den Vortheil, dass die Bürette kürzer und daher etwas bequemer zu handhaben ist. Der Raum zwischen

43—45 ist bei beiden Büretten genau in Zehntel und Hundertstel getheilt und zwar so, dass 5 Tausendstel noch leicht geschätzt werden können.

Was die Kölbchen anbelangt, so habe ich früher grössere verwendet (circa 50 *cc* fassend), es genügen jedoch soche von 45 *cc*. Es ist auch bei diesen ein Uebersteigen des Aethers beim rascheren Verdunsten nicht zu befürchten.

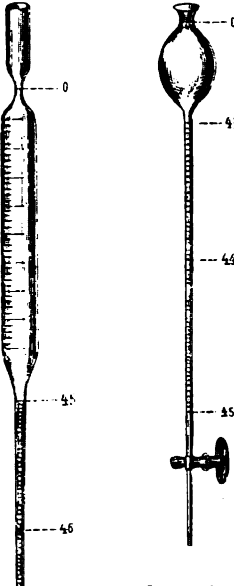


Fig. 56. Fig. 57.

Die übrigen Modificationen werden sich aus der nun folgenden Vorschrift zum Operiren von selbst ergeben.

1. Das völlig trockene Kölbchen wird genau in der Weise geeicht, wie das in meiner früheren Arbeit angegeben wurde. Sowohl beim Eichen als Zurückmessen achte man darauf, dass die letzten Tropfen Wasser möglichst klein seien. Verwendet man die oben beschriebenen Büretten, oder überhaupt Büretten mit Glashähnen, so sollen diese Hähne gut eingefettet werden um sie leicht regulirbar zu machen. Die Büretten sollen völlig rein sein, damit nicht grössere Wassertropfen an den Wänden haften bleiben. Man warte nach beendeter Messung immer 5 Minuten lang, ehe man das Resultat notirt.

2. 50 *cc* Milch werden in einem Cylinder von a. a. O. angegebenen Dimensionen mit 50 *cc* Kalilauge von 1,27 specifischem Gewicht versetzt, gut durchgeschüttelt und etwa 5 Minuten stehen gelassen. Hierauf versetzt man mit 50 *cc* wasserhaltigen Aethers und schüttelt 10 Secunden lang nicht zu stark. Etwa 20 Minuten lang gibt man, ähnlich wie dies Soxhlet für seine Methode vorschreibt, dem Cylinder jede halbe Minute 1—2 leichte, verticale Stösse. Die Abscheidung der klaren Aetherschicht ist nach Verlauf dieser Zeit gewöhnlich eine vollständige, doch kommt es vor, dass Theile der früher erwähnten Emulsion die unteren Partien in Form eines durchsichtigen, feinen Netzes durchziehen. Durch einige leichte, rotirende Bewegungen,

die man dem Cylinder ertheilt, bewirkt man, dass sich diese feine Masse zusammenballt und rasch absetzt.

3. Der klaren Aetherlösung entnimmt man mit Hülfe einer Pipette 20 *cc*. Bevor man diese in's Kölbchen fliessen lässt, fährt man mit der freien Hand einmal über denjenigen Theil der Pipette, der eingetaucht war, um zu vermeiden, das etwa haften gebliebene Theile der kalischen Flüssigkeit mit in das Kölbchen gelangen. Die Aetherlösung wird verdunstet und der Rückstand mindestens 1/2 Stunde bei 110° C. oder, was noch besser ist, über einer kleinen Flamme bis zum Auftreten des Geruches von zersetzter Butter getrocknet.

4. Man lässt im Exsiccator erkalten. Man kann nun wägen, wenn die Tara des Kölbchens bekannt ist, oder man bestimmt volumetrisch. Im letzteren Falle taucht man das Kölbchen einige Minuten lang in eine Portion desjenigen Wassers, mit welchem man zurückzumessen beabsichtigt.

Das übrige siehe in 1, sowie in der schon citirten Arbeit.

Verlangt man von einer für die Praxis bestimmten Methode, dass die Bestimmung ohne Wage, in kurzer Zeit mit Genauigkeit ausführbar sei, so entspricht die volumetrische Methode der Milchfettbestimmung diesen Anforderungen völlig.

Sie entspricht jedoch nicht, sobald man als Erforderniss einer guten, praktischen Methode die Ausführbarkeit auf der Strasse und ohne die geringste Gewandtheit in chemischen Manipulationen hinstellt. Ich bin überzeugt, dass es eine solche Milchfettbestimmung nicht gibt.

Wohl hat man früher die Feser'sche für eine solche gehalten, doch ist man von diesem Irrthum bald zurückgekommen,*) wie denn die sogenannten optischen Methoden, unter denen die Feser'sche vielleicht noch die beste ist, all ihren Credit verloren haben.

Gewiss hat aber auch meine Methode ihre Uebelstände, die sie unter gewissen Verhältnissen unbrauchbar machen. Es soll hierüber in den folgenden Zeilen das Nöthige gesagt werden.

*) Es dürfte folgendes erwähnenswerth sein: Um zu sehen, wie gross die Differenzen sein können, wenn der Fettgehalt der nämlichen Milch nach Feser von verschiedenen Personen bestimmt wird, habe ich hier im Laboratorium die nämliche Milch von vier Chemikern untersuchen lassen. Nicht zwei Ablesungen stimmten unter einander, und es ergab sich eine Differenz von 1,5 %.

2. Methode von Marchand, verbessert von Schmidt und Tollens, sowie von Dietzsch. Die aräometrische Methode von Soxhlet.

Seit etwa $^3/_4$ Jahren besteht hier in Budapest eine Molkereigenossenschaft, welche es sich, und zwar besonders auf Anrathen des Begründers dieser Genossenschaft, des verdienstvollen Inspectors für Milchwirthschaft, Herrn Eduard Egán, zur Aufgabe gemacht hat, die Solidität, mithin den Bestand des Unternehmens dadurch zu sichern, dass sie die durch die Genossenschaftsmitglieder gelieferte Milch nach Maassgabe ihres Fettgehaltes bezahlt.

Um dies möglich zu machen, musste zunächst eine Methode der Milchfettbestimmung gewählt werden, welche bei möglichst grosser Genauigkeit die Ausführung einer grossen Zahl von Bestimmungen in kurzer Zeit gestattet. Ich habe es nun unternommen, die Untersuchungen in Gang zu bringen und habe zunächst meine volumetrische Methode in Anwendung gebracht. Es zeigte sich jedoch bald, dass diese unter den obwaltenden Verhältnissen nicht zu gebrauchen war. Die Milchfettbestimmungen mussten nämlich in einem kleinen, vielfach noch anderen Zwecken dienenden Zimmer ohne genügende Ventilation ausgeführt werden. Das Verdunsten einer grösseren Menge Aethers, was nach meiner Methode unausweichlich ist, konnte daher unmöglich vorgenommen werden, mithin war aber auch die ganze Methode unmöglich.

Es wurden nun viele hundert Versuche mit der Methode von Marchand, in der Modification von Schmidt und Tollens, gemacht, und es schien anfangs, als wenn diese Methode zu brauchen wäre, wenn man mit der nöthigen Sorgfalt arbeitet und alle vorgeschriebenen Bedingungen einhält, besonders aber das Schütteln der mit Essigsäure versetzten Milch mit Aether bis zur möglichst feinen Vertheilung des Niederschlages fortsetzt. Man erhält in den meisten Fällen sehr gute Resultate.

Man vergleiche z. B. die folgenden:

Milch 1.	Bestimmung nach Marchand, Schmidt-Tollens	3,787 % Fett
	gewichtsanalytisch	3,780 « «
« 2.	Bestimmung nach Marchand u. s. w.	3,685 « «
	« « Soxhlet aräometrisch	3,74 « «
« 3.	« « Marchand u. s. w.	4,297 « «
	« « Soxhlet	4,320 « «

Milch 4.	Bestimmung nach Marchand u. s. w.	3,277 %	Fett
	« « Soxhlet	3,230 «	«
« 5.	« « Marchand u. s. w.	3,583 «	«
	« « Soxhlet	3,57 «	«

Leider gibt es aber Milchsorten (wie ich vermuthe von älteren Kühen) bei denen die Methode im Stich lässt. Man erhält bei diesen leicht um die Hälfte zu niedrige Resultate, abgesehen von den Fällen, bei denen sich gar keine Aetherfettlösung abscheidet. Diese letzteren Fälle sind übrigens die minder bösen, da man dann weiss, dass die Bestimmung misslungen ist. Erhält man jedoch zu wenig, so hat man keinen Anhaltspunkt zur Beurtheilung. Man ist bei dieser Methode eben nie sicher, auch dann nicht, wenn man alle Bestimmungen zweimal macht — was bei einer grösseren Anzahl von Untersuchungen schon sehr misslich ist — weil man, wie ich gesehen habe, dasselbe fehlerhafte Resultat auch 3—4 mal nach einander erhalten hann. Die Fehlerquelle liegt eben nicht in der Manipulation des Chemikers, sondern in der Eigenthümlichkeit der betreffenden Milch.

Auch die Modification von Dietzsch (»die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke« p. 13), die übrigens manchen Vortheil bietet, hilft diesem Uebelstande nicht ab, wie mich zahlreiche Versuche gelehrt haben.

Nur mit Widerstreben konnte ich mich dazu entschliessen auch diese Methode zu verwerfen und so war ich denn, nach den ungünstigen Erfahrungen, die ich anfangs bei Anwendung der aräometrischen Methode von Soxhlet bezüglich des schweren Abscheidens der Aetherfettlösung gemacht habe (siehe diese Zeitschrift **22**, 389, sowie »die chemische Praxis u. s. w.« p. 97) in Verlegenheit über die Art, wie ich der mir gestellten Aufgabe gerecht werden sollte.

Ich griff nun nochmals zur Soxhlet'schen Methode in der Absicht sie, wenn nicht anders, durch irgend eine Modification für meine Zwecke brauchbar zu machen, fand aber zu meiner Freude sehr bald, dass es nur sehr kleiner Kunstgriffe bedarf um diese Methode mit Vortheil anwenden zu können, Kunstgriffe, welche, so geringfügig sie auch erscheinen mögen und von denen sich manche allerdings schwer beschreiben, ja sogar kaum demonstriren lassen, doch von wesentlichem Einfluss auf das Resultat sein können. So ist die Art des ersten Schüttelns mit Aether nicht gleichgültig. Das Schütteln darf nicht heftig, muss aber doch immerhin genügend stark sein. Auch die leich-

ten, verticalen Stösse, welche man dem Gemisch von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Minute zu geben hat, müssen geübt werden.

Kurz es sind das Dinge, für die man sich durch Uebung erst ein gewisses Gefühl aneignen muss. Sehr zweckmässig ist es endlich das Gemisch von Milch und Kali nach dem Schütteln einige Zeit stehen zu lassen.

Ich kann nur sagen, dass ich und mein Assistent in der Molkereigenossenschaft mit den Milchsorten wie sie dort vorkommen (3—5 % Fettgehalt), nach Soxhlet's Methode mit grösster Sicherheit und genügend rasch operiren, und dass das Misslingen einer Bestimmung zu den Seltenheiten gehört. Dies zur Richtigstellung meines früher etwas abweichenden Urtheils über die genannte Methode.

Von der von mir übrigens auch nie bezweifelten Genauigkeit hatte ich mich durch viele vergleichende Bestimmungen schon früher überzeugt. Die Differenzen zwischen den Resultaten dieser und der gewichtsanalytischen Methode übersteigen nur selten die hundertstel Procente.

Ich denke nun aus all dem so eben Vorgebrachten folgenden Schluss ziehen zu dürfen:

Wo es sich um rasche und genaue Milchfettbestimmungen ohne Wage handelt, wird die aräometrische Methode von Soxhlet, oder die volumetrische Methode angewendet werden müssen. Welcher man den Vorzug geben will, hängt von Umständen ab, wie ein solcher auch im Vorhergehenden erwähnt wurde.

Sind diese günstig, d. h. verfügt man über einen genügend ventilirbaren Raum, oder sind nur wenige Bestimmungen zu machen, so dürfte meine Methode aus dem Grunde vorzuziehen sein, weil bei derselben ein Unterschied zwischen Voll- und Magermilch nicht besteht.

Verwendet man hingegen die Methode von Soxhlet, so wird es häufig vorkommen, dass man die nämliche Milch zweimal untersuchen muss. Einmal um zu sehen ob die ursprüngliche, für normale Milch bestimmte Methode von Soxhlet anwendbar ist, ein andermal, um im Falle des Misslingens, den Versuch mit der Modification und dem Aräometer für fettarme Milch zu wiederholen.

Budapest, im Mai 1884. Chem. Laboratorium des K. Thierarzneiinstitutes. Chemische Staats-Versuchsstation.

Ueber die quantitative Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure und der Phosphorsäure im Dicalciumphosphat.

Von

Carl Mohr.

Die Analysen der Handelsphosphate und insbesondere der aufgeschlossenen, Superphosphate etc., haben schon verschiedenemale zu nicht unerheblichen Differenzen geführt. Es dürfte der Wichtigkeit des Gegenstandes entsprechend erscheinen auf diesen Punkt zurückzukommen, der schon vielfach in Fachzeitschriften erörtert worden ist.

Die Frage, ob die Bestimmung der in citronensaurem Ammon löslichen Phosphorsäure in befriedigender Weise durch directe Fällung mit Magnesia erreicht wird, ist von den meisten Vertretern und Directoren der belgischen und französischen Versuchsstationen bejaht worden. In Deutschland, wo die wasserlösliche Phosphorsäure bisher allein das Feld behauptet hat, wird man früher oder später dieser Frage näher treten müssen. In Berücksichtigung dieser für den ganzen Düngerhandel so wichtigen Frage, dürfte ein Beitrag zur Lösung nicht unerwünscht erscheinen.

Petermann sagt in seiner Schrift:*)

»Ein Uebelstand beim directen Ausfällen der durch citronensaures Ammon gelösten Phosphorsäure ist der, dass sich die Bildung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia verzögert, was man auch daran erkennt, dass sich ein Theil des Niederschlages nicht auf dem Boden, sondern nach und nach krystallinisch an den Wandungen festsetzt.« Dann weiter:

»Vorstehende Methode halte ich insofern für vervollkommnungsfähig, als noch die zweckmässigsten reciproken Mengen von Phosphat und Citrat, vor Allem aber die Bedingungen zu studiren sind, welche das Ausfällen der phosphorsauren Ammoniakmagnesia beschleunigen.« Dann heisst es weiter:

»Ich leugne nicht, dass das von der Ammoniakmagnesia ablaufende Filtrat in vereinzelten Fällen (warum grade in vereinzelten Fällen?) mit Molybdänlösung eine schwache Färbung gibt. Die hierdurch entstehenden Verluste sind aber so gering, dass man nach meinem Verfahren nur 0,20—0,40 % weniger findet, als nach dem Fresenius'schen Differenzverfahren.«

---

*) Ueber den landwirthschaftlichen Werth der sogenannten zurückgegangenen Phosphorsäure. Berlin 1880. Verlag von Wiegandt, Hempel und Parey.

Die weiter unten von demselben Verfasser angeführten Analysen beweisen nur die Constanz der erhaltenen Resultate, aber geben keinen Beleg dafür ab, ob die gefundenen Zahlen auch die ganze Menge der in Ammoniumcitrat löslichen Phosphorsäure ausdrücken.

Petermann irrt sich in seiner Auffassung, wenn er glaubt dadurch die Methode der directen Fällung retten zu können, dass er sich bemüht die richtigen Mengenverhältnisse zwischen Phosphorsäure und Ammoniumcitrat aufzufinden. Zunächst ist hier zu bedenken, dass man stets einen reichlichen Ueberschuss von citronensaurem Ammon haben muss; anderenfalls setzt man sich der Gefahr aus, dass nicht alle lösbare Phosphorsäure in Lösung übergegangen ist. Häufig ist man im Unklaren über die vorhandene Menge von Phosphorsäure; es ist demnach sehr schwer, ermittelte Zahlenverhältnisse zwischen den beiden Körpern aufzustellen und zur allgemeinen Anwendung zu empfehlen. Die Methode ist eben in dieser Form nicht verbesserungsfähig und die Anhänger der directen Fällung müssen alle diese Fehlerquellen mit in den Kauf nehmen.

Wenn man die von der phosphorsauren Ammoniakmagnesia ablaufende Flüssigkeit mit reichlich rauchender Salpetersäure und Molybdänlösung versetzt und eine Stunde lang im Sandbade bei 85 ^{0} digerirt, so erhält man stets eine deutliche Fällung. Ich habe gefunden, dass es durchaus unnöthig ist, das Filtrat abzudampfen und die Citronensäure durch Einäschern zu zerstören. Durch Zusatz von rauchender Salpetersäure und in der Wärme erzielt man nach einiger Zeit die gänzliche Fällung der durch's Filter gegangenen Phosphorsäure. Ich habe auf vorstehende Reaction ein Verfahren gegründet, welches die Fehler der directen Fällung nicht in sich birgt und Zahlen liefert, die mit der Differenzmethode in befriedigendem Einklang stehen.

Verfahren für Superphosphate, Düngermischungen etc.

Eine bestimmte Quantität, gewöhnlich 5 *g*, wird in einem Mörser mit heissem Wasser behandelt und in ein Messkölbchen von 200 oder 250 *cc* Inhalt filtrirt. Nach dreimaligem Aufgiessen von heissem Wasser wird der unlösliche Theil vom Filter und Mörser in ein Kölbchen vereinigt und mit 25 *cc* einer alkalischen Lösung von Ammoniumcitrat eine Stunde lang bei 60—70 ^{0} C. digerirt. Ueberhaupt ist in dieser Hinsicht keine Vorschrift zu machen; ist die alkalische Lösung von citronensaurem Ammon concentrirt, so braucht man jedenfalls weniger davon,

als wenn die Flüssigkeit die von Petermann angegebene Stärke von 1,09 specifischem Gewicht besitzt.

Nach einstündiger Digestion wird die alkalische Lösung zu der ersteren zufiltrirt, ausgewaschen und nach dem Erkalten bis an die Marke aufgefüllt. Falls die Flüssigkeit nicht sauer sein sollte, so wird sie vorher leicht mit Salpetersäure angesäuert.

10 oder 20 *cc* dieser Lösung werden mit einem gleichen Volum rauchender Salpetersäure versetzt, reichlich Molybdänlösung zugegeben und eine Stunde lang im Sandbade bei 85° digerirt. Nach dem Erkalten wird filtrirt, da die stark saure Flüssigkeit in der Wärme jedes Filtrirpapier zerreisst. Der gelbe Rückstand wird in Ammon gelöst, nochmals filtrirt und mit Magnesiamixtur gefällt. Der Niederschlag wird entweder gewogen oder mit Berücksichtigung der von mir angegebenen Vorsichtsmaassregeln *) mit Uran titrirt. Die Ausfällung mit Molybdän ist eine vollständige; nur bemerkt man bei grossem Ueberschuss von Molybdänsalz, dass letzteres auch mit ausfällt. Der Niederschlag haftet dann häufig fest an den Wandungen des Glases; bei einem wiederholten Versuche braucht man nur etwas weniger Molybdän zu nehmen um den rein gelben Niederschlag zu erhalten.

Analytische Belege.

Eine Probe eines französischen Superphosphats, in welchem in Frankreich 13,71 % in Ammoniumcitrat lösliche Phosphorsäure gefunden worden waren, gab mir nach der oben beschriebenen Methode analysirt

1) 14,15 %
2) 14,25 «

Die directe Fällung hat mir 12,50 « gegeben.
Die Probe enthielt . . . 18,00 « Gesammtphosphorsäure.

In 3 Proben fand ich den in Ammoniumcitrat unlöslichen Theil

1) 4,125 %
2) 4,00 «
3) 3,90 «

Die Differenzmethode hat mir demnach 14 % gegeben. Die directe Fällung hatte 1,50 % zu wenig, meine Methode als Mittel 0,20 % zu viel ergeben.

Der französische Chemiker hatte ein besseres Resultat mit dieser Probe erzielt als ich, blieb aber noch 0,30 % unter dem wahren Gehalt.

*) Diese Zeitschrift **21**, 216.

Ein wesentlicher Vortheil des von mir empfohlenen Verfahrens gegenüber der directen Fällung beruht noch darin, dass ersteres Verfahren bei allen Phosphaten, Düngermischungen etc. Anwendung finden kann, wo Magnesiaverbindungen vorkommen, wie Mejillonesguano, Beimischung von Kainit zu Superphosphaten etc.

Auch bei der Prüfung der präcipitirten Phosphate auf ihren Gehalt an in citronensaurem Ammon löslicher Phosphorsäure kann dieses Verfahren sehr gut gebraucht werden. Nur hat man dann die Auswaschung mit Wasser nicht nöthig, sondern schlämmt die Probe in der Lösung von citronensaurem Ammon auf und digerirt bei 60—70° Wärme eine Stunde lang im Wasserbad. Nach dem Erkalten wird zu dem bezeichneten Volum aufgefüllt und in gleicher Weise, wie oben beschrieben, verarbeitet.

Die analytischen Belege gaben mir eine Handhabe klar zu stellen, wie falsch häufig die Resultate der directen Fällung herauskommen.

Durch die Güte des Directors der chemischen Fabrik in Anvelais, Belgien, erhielt ich zwei Proben präcipitirten Phosphates. Dieses Product ist eine nicht constante Verbindung von Di- und Tricalciumphosphat. Jede Probe war von zwei Chemikern, die in der Handelswelt ein grosses Ansehen geniessen, untersucht worden.

Probe I. Differenzmethode.

Gesammtmenge	31,50 %
Unlöslich in Ammoniumcitrat . . .	5,35 «
Löslich in Ammoniumcitrat . . .	26,15 %

Nach der von mir beschriebenen Methode untersucht erhielt ich	1)	26,15 %
	2)	25,50 «
	Mittel	25,82 «
Der Chemiker M. hatte gefunden		23,55 «
« « G. « «		23,552 «

Die beiden Chemiker M. und G. haben nach der directen Methode gearbeitet.

Probe II. Differenzmethode.

Gesammtmenge	a)	33,5 %
	b)	34,0 «
	Mittel	33,75 «
Der in Ammoniumcitrat unlösliche Theil		2,95 «
Löslich in Ammoniumcitrat		30,80 %

Mein Verfahren hat ergeben in zwei Proben	a)	30,50 %
	b)	30,00 «
	Mittel	30,25 «
Der Chemiker M. hat gefunden		28,32 «
« « Mr. « «	(directe Methode)	27,38 «

Dass eine solche Methode die Fabrikanten beträchtlich schädigt und zu Differenzen zwischen den Handeltreibenden Veranlassung gibt, ist nur zu sehr ersichtlich. Eine Umkehr auf der betretenen Bahn ist demnach erforderlich. Es sollte mir angenehm sein, wenn das von mir empfohlene Verfahren jene Lücke auszufüllen im Stande sein sollte.

Ueber Fällung des Mangans mit Brom.

Von

Carl Holthof.

Im letzten Heft des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift veröffentlicht N. Wolff*) eine interessante Fällungsmethode des Mangans aus ammoniakalischer, salmiakhaltiger Lösung durch Einleiten von Bromdämpfen. Aus dem in der Abhandlung Gesagten könnte geschlossen werden, dass die Fällung des Mangans durch Brom in salmiakhaltiger, von fixen Alkalien freier Lösung noch unbekannt und unbenutzt sei — so dass die Chemiker, welche die sehr vollkommene Ausscheidung des Mangans vermittelst Broms benutzen wollten, bisher genöthigt gewesen seien, die Trennung vom Eisenoxyd mit essigsaurem Natron, statt mit essigsaurem, beziehungsweise kohlensaurem Ammon vorzunehmen, also eine meist unbefriedigende Trennungsmethode anzuwenden, wo eine vollkommene zu Gebote stand. Dem gegenüber möchte ich nicht verfehlen darauf hinzuweisen, dass längst, besonders in englischen und belgischen Laboratorien, ein Verfahren benutzt wird, Mangan aus salmiakhaltiger Lösung mit Brom zu fällen, welches jedenfalls vor dem geschilderten Wolff's den Vorzug einer vollkommeneren Trennung von Kalk und Magnesia hat und wohl noch schneller ausführbar ist. Da dasselbe thatsächlich noch vielfach unbekannt oder doch unbeachtet ist, in vielen Fällen aber mit Vortheil benutzt wird, kann ich auf die Publication des Herrn Wolff nicht umhin, des Verfahrens, wie es mir in früherer Praxis von befreundeten englischen Chemikern überkommen, von mir und da-

*) Diese Zeitschrift 22, 520.

maligen Mitarbeitern vielfach benutzt und geprüft ist, an dieser Stelle zu erwähnen.

Fragliche Methode gründet sich auf die Thatsache, dass hochconcentrirtes Ammoniak aus neutralen oder schwach sauren, salmiakhaltigen Lösungen, in denen eine genügende Menge Brom vorhanden ist, unter starker Stickstoffentwicklung alles Mangan momentan als Dioxyd ausfällt, welchem durch den reducirenden Einfluss des überschüssigen Ammoniaks nur kleine Mengen Monoxyd beigemischt sind — sofern die Lösung nicht andere Oxyde enthält, welche leicht mit dem Dioxyd fallen.

Man verfährt zur Ausführung folgendermaassen. Ist die Trennung vom Eisenoxyd mit essigsaurem, besser mit kohlensaurem Ammoniak bewirkt und in letzterem Falle das Filtrat angesäuert, so verdünnt man so stark, dass auf jedes Decigramm erwarteten Mangans mindestens $^1/_2$ Liter Flüssigkeit kommt. In die kalte und während dessen kalt zu haltende Lösung trägt man nun allmählich Brom ein und sucht dasselbe durch Bewegen der Flüssigkeit thunlichst zu lösen. Am besten arbeitet man in einem grossen, nur zu zwei Drittel gefüllten Kolben, zumal bei grösseren Mangan-, also auch Flüssigkeitsmengen; nimmt man ein Becherglas, so können beim folgenden Aufschäumen eher Verluste entstehen, auch wird das Bewegen der Lösung im Becherglase mittelst des Glasstabs unvollkommener und unbequemer erreicht, als dies durch Umschwenken im Kolben geschieht. Ist so viel Brom eingerührt, dass die Flüssigkeit deutlich roth geworden und sind noch einige Tropfen Brom in Substanz am Boden vorhanden, so gibt man unter starker Bewegung der Lösung thunlichst hurtig im dünnen Strahle höchst concentrirtes Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse zu. Bei grösseren Mengen Flüssigkeit muss man Ammoniaklösung vom specifischen Gewichte 0,88—0,90 wählen, bei geringen Mengen genügt solches von 0,925 specifischem Gewicht.

Unter starkem Aufschäumen der Lösung durch entweichenden Stickstoff — wobei man sich der starken Verdünnung halber bei einigermaassen geschicktem Durchmischen des Ammoniaks nicht vor Verlusten zu ängstigen braucht — färbt sich die Flüssigkeit sofort schwarz von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd.

Man erhitzt nun ungesäumt über einem guten (z. B. einem Muencke'schen oder Fletcher'schen) Brenner auf einer Eisenplatte thunlichst schnell eben zum Aufkochen, wobei die Flüssigkeit rasch hell

wird, während der Manganniederschlag sich zusammenballt, und filtrirt sofort auf ein ziemlich grosses Filter ab.

Können in der Zone, welche die Höhe der Flüssigkeit beim Kochen markirte, haftende, kleine Mengen Niederschlag, wie meist leicht erreichbar, durch Reiben mit einem grossen, passend gebogenen und mit schwarzem Gummischlauch bekleideten Glasstabe nicht weggebracht werden, weil die Glaswand an dieser Stelle zufällig durch die vom Brenner aufsteigenden heissen Gase überhitzt war, so löst man solche in einigen Tröpfchen starker Salzsäure, spült die Lösung in ein Becherglas, versetzt mit etwas Bromwasser, fällt mit Ammon, kocht und filtrirt — wenn das Auswaschen des Hauptniederschlags nicht schon zu weit vorgeschritten ist, mit diesem, sonst auf ein kleines Extrafilterchen — die wenigen Decimilligramme Niederschlag ab; dasselbe wird dann zuerst im Platintiegel verascht.

Der äusserst voluminöse Niederschlag von Mangansuperoxyd ist sehr lange auszuwaschen, hält ausserordentlich viel Flüssigkeit in seinen Zwischenräumen fest*) und ist ohne Ansaugen an die Filterwände nur schlecht zu trocknen. Obwohl derselbe überraschend gut filtrirt, benutzt man daher mit Vortheil ein Saugfilter.

Auch bei längerem Trocknen decrepitirt das so gefällte hydratische Mangandioxyd beim Anwärmen im Tiegel unter plötzlichem Entweichen des Constitutionswassers in fataler Weise bei noch sehr niederer Temperatur.**) Dasselbe mit dem Filter in bedecktem Tiegel zu erhitzen,

*) Die letzten Spuren von Chlorammonium sind überaus schwierig zu entfernen; blieb solches noch beim Niederschlag, so nimmt derselbe nach dem Glühen durch beigemengte Spuren von Manganoxychlorür eine mausgraue Färbung an. Das Gewicht desselben nimmt dann ab und die Missfärbung schwindet, wenn man mit einigen Tropfen stark verdünnten Ammoniaks digerirt, diese verdampft und rasch wieder glüht, um den gebildeten Salmiak zu verflüchtigen. Ein Verflüchtigen von Chlormangan ist bei in Frage stehenden Spuren von Chlorverbindungen und bedeutetem Verfahren zum Erhitzen des Niederschlages nicht zu fürchten.

**) Diese Erscheinung, ein effectives Verpuffen, trat auch dann noch ein, wenn der Niederschlag andauernd im Trockenkasten so scharf getrocknet war, als es das Filterpapier erlaubte. Ich setzte einst zur Probe den Tiegel mit dem scharf getrockneten Mangansuperoxyd und dem an der Platinspirale veraschten Filter bedeckt in einen grossen Porzellantiegel und erhitzte diesen, gut bedeckt, auf einer dicken Eisenplatte vorsichtig immer stärker, so weit es der einfache Brenner erlaubte. Nach dem Erkalten zeigte sich ein wesentlicher Theil des Niederschlags in den weiten Porzellantiegel geworfen und an dessen Wänden

brachte Veränderungen des Aussehens und des Gewichtes, welche durch andauerndes Glühen nicht mehr gehoben werden konnten; dagegen verkohlt und verascht das Filter ohne merkliche Einwirkung auf die Zusammensetzung des Niederschlags, ohne jede Formveränderung und ohne Verlust desselben, wenn man den Trichterinhalt nicht zum Trocknen stellt, sondern mit der Luftpumpe thunlichst trocken saugt, den Niederschlag bestens in's feuchte Filter einwickelt, an die Wände des offenen, schrägliegenden Platintiegels drückt und nach der bekannten Weise Bunsen's vorsichtig vom Rande aus, dann allmählich stärker bis zur höchst erreichbaren Gluth eines guten Stöckmann'schen Brenners erhitzt, wobei der Tiegel nach Veraschen des Filters gerade gestellt wird. Verkohlen des Filters und Entwässern des Niederschlags, Veraschen der Filterkohle und Ueberführen des Niederschlags in Oxyduloxyd folgen sichtbar in gradatim vorschreitenden Zonen relativ rasch und leicht.

Hat man alle Cautelen beobachtet, so ist die Fällung des Mangans auch bei grösseren Manganmengen sofort eine vollkommene; wendet man indess ein zu wenig concentrirtes Ammoniak an, oder mischt man dasselbe nicht schnell genug in die nicht genügend mit Brom geschwängerte oder unzulänglich verdünnte Flüssigkeit, so können Brom und Ammoniak sich wechselseitig in Stickstoff und Bromammonium zersetzen, ohne eine Bildung von Mangandioxyd aus jedem Molecül vorhandenen Manganoxyduls zu veranlassen, und es kann Mangan gelöst bleiben. Bei geringer Uebung in dieser Methode, zumal bei grossem Mangangehalt, thut man daher wohl, die Filtrate nach Ansäuern einzuengen und nach dem Erkalten mit Brom und Ammoniak zu versetzen; bei einiger Uebung wird man indess bald so manipuliren können, dass die erste Fällung vollständig gelingt.

Anwesenheit von Salmiak stört die Ausfällung nicht. Wer sich eine verdünnte Manganlösung von bekanntem Gehalt herstellt, eine Menge gleich 1 *mg* mit 5 *g* Salmiak und der bei Scheidungen vom Eisenoxyd durchgehends angewandten Menge von essigsaurem Ammoniak versetzt, wird dieses Milligramm bei Benutzung obigen Fällungsverfahrens in einer Viertelstunde auf dem Boden des Gefässes als einen, etwa das Volum eines ganzen Cubikcentimeters einnehmenden Niederschlag finden —

verstäubt. Diese Erscheinung ist eine so auffallende, dass die Frage aufgeworfen wurde, ob nicht blos Wasser, sondern nicht etwa auch Ammoniak im Niederschlag gebunden sei.

auch wenn die Flüssigkeit vor der Fällung auf ein ganzes Liter verdünnt war. Dieser Versuch zeigt, wie kleine Mengen Mangan so noch auszufällen sind. Ich führe ihn speciell gegenüber dem auch mir seiner Zeit von Hüttenchemikern gemachten Einwand auf, dass Mangan mit Brom aus salmiakhaltigen Lösungen nicht völlig ausgefällt werden könne; überdies verweise ich noch auf die Thatsache, dass in vielen Laboratorien, z. B. dem Fresenius'schen, mit Brom und Ammoniak qualitativ auf Mangan geprüft wird. Gegenüber der auch mir geäusserten Befürchtung einer Bildung von Bromstickstoff steht das Factum, dass dieser sich nicht unter analogen Bedingungen wie Chlorstickstoff, nicht durch Einwirkung von Brom auf wässrige Salmiaklösung, sondern nur durch Einwirkung von Bromkalium auf Chlorstickstoff bildet.

Geschilderte Methode der gewichtsanalytischen Manganbestimmung empfiehlt sich als besonders fördernd. Ist blos die Trennung vom Eisenoxyd zu bewirken, so kann man, unter Benutzung angeführten Verfahrens den Niederschlag zu erhitzen, ohne Beschwerde Mengen bis 0,15 *g* Mangan in 3 Stunden auf die Wage bringen. Sind keine grösseren Mengen von Kupferoxyd, Kalk und Magnesia, ist kein Zinkoxyd und kein Baryt vorhanden, so ist die Bestimmungsmethode durchaus genau. Baryt, Kupfer und Zink können, wenn auch mit viel Zeitverlust, vorher entfernt werden, in der Trennung von den Erdalkalien liegt indess eine fatale Fehlerquelle der Bestimmung des Mangans als Dioxyd, wie überhaupt in der Schwierigkeit der Trennung des Mangans von Erden offenbar die Ursache so häufig vorkommender Differenzen der Resultate verschiedener Analytiker zu suchen ist.

Die grosse Verwandtschaft des Mangansuperoxyds — deshalb auch wohl manganige Säure genannt — nicht nur zum eigenen Monoxyd, sondern selbst zu den Alkalien,*) besonders aber zu den Monoxyden zweiatomiger Elemente (ЄuΘ, ZnΘ, BaΘ, ЄaΘ, MgΘ) bedingt ein Mitniederfallen dieser Oxyde, wenn sie sich mit in Lösung befinden, selbst wenn diese deutlich sauer ist. Aus diesem Grunde benutzen unsere ersten analytischen Autoritäten die Fällung als Mangandioxyd nicht und wählen die Fällung als Schwefelmangan. Andere sättigen das ausfallende Dioxyd mit einem Monoxyd — so z. B. F. Kessler**) mit Zinkoxyd,

*) Georgeu (Ann. de chimie et de physique **66**, 153; Chem. Centralblatt **63**, 145) stellt selbst durch Fällung ein Manganhyperoxydkali von der Formel $K_2Θ\,(MnΘ_2)_5$ dar, ebenso einen Manganhyperoxydkalk und ein Manganhyperoxyd-Manganoxydul.

) Diese Zeitschrift **18, 1 ff.

Pattinson*) mit Kalk — und bestimmen dann den überschüssigen Sauerstoff des Dioxyds, um den Gehalt an Mangan zu finden, titrimetrisch.

Nach meinen Informationen ist es indess in fast allen Eisenhüttenlaboratorien, wenigstens in denen des Rheinisch-Westphälischen Industriebezirkes, bis in die letztere Zeit üblich gewesen, der Einfachheit halber die Manganbestimmungen in Erzen und Eisensorten nach Abscheidung des Eisens mit essigsaurem Natron durch Fällen mit Brom oder Chlor zu machen. Der Mangansuperoxydniederschlag wurde meist direct geglüht und als Mn_3O_4 gewogen, obwohl derselbe nicht nur einen auch von Herrn Wolff gerügten Gehalt an Alkali, sondern stets etwa vorhandenes Kobalt und Nickel, auch fast ganz den bei manchen Eisensorten vorhandenen Kupfergehalt, wie den bei manchen Erzen vorhandenen Zink- und Barytgehalt, endlich zum grossen Theil den so häufig vorkommenden Gehalt an Kalk und Magnesia einschliesst. Benannte Oxyde kommen daher mit zur Auswägung als Mn_3O_4 und erklärt es sich, wie es möglich ist, dass sonst tüchtige Analytiker ein Plus von 10% des anderweitig constatirten Gesammtgehaltes an Mangan finden konnten.

Selten bleibt in Hüttenlaboratorien, wo so viele Proben der Erledigung harren, Zeit, Kupfer und Zink mit Schwefelwasserstoff auszufällen, oder den Baryt völlig abzuscheiden. Ausnahmsweise wird wohl bei Kaufmustern der erhaltene Niederschlag nochmals in Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Ammon gefällt.**) Es leuchtet wohl ein, dass hierbei ein Alkaligehalt eliminirt wird, dass beim Warmstehen der Fällung im Contact mit der darüber vorhandenen Salmiaklösung kleinere Magnesiamengen, kleine Mengen von Kupferoxyd, selbst von Kalk und Zinkoxyd nicht in den Niederschlag eingehen, dass sich aber so keine völlige Trennung von genannten Oxyden bewirken lässt; vor Allem sich ein irgend grösserer Kalkgehalt des Dioxydniederschlags wieder dem kohlensauren Manganoxydul beimengt.

---

*) Diese Zeitschrift **19**, 346.

**) Als Beleg dafür, wie in der Industrie bei der Wahl analytischer Methoden oft gefehlt wird, kann ich nicht umhin eine solche mitzutheilen, welche nach Mittheilung des Chefs eines grossen Werkes seitens der — noch gar mit einem speciellen chemischen Beirathe versehenen — Direction als Norm für Kaufanalysen mit einer verkaufenden Firma abgemacht war.

„Nach Abscheidung des Eisens mit essigsaurem Natron wird das Mangan mit Brom ausgefällt; nach bewirkter Fällung werden einige Esslöffel voll Salmiak zugegeben und die Flüssigkeit sammt Fällung im Becherglase längere Zeit erhitzt. Der Niederschlag wird nun abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und mit kohlen-

Fällt man indess Mangan als Dioxyd bei Gegenwart von Salmiak, so wirkt dieser durch Bildung löslicher Doppelsalze der Mitfällung von Kupferoxyd und Magnesia, auch der von Zinkoxyd und Kalk entgegen. Weit vollständiger geschieht dies aber, wenn der entstandene Niederschlag mit der Salmiaklösung erhitzt wird, da diese bekanntlich durch Magnesia und Kalk zersetzt und so gefällte Magnesia und selbst Kalk wieder gelöst wird.

Aus diesem Grunde ist sicher geschildertes Verfahren dem von Wolff beschriebenen vorzuziehen, zumal bei Benutzung des letzteren durch Einleiten von Luft der Kohlensäuregehalt der ammoniakalischen Flüssigkeit und somit ein Kalkgehalt des Niederschlags noch angereichert werden muss. Nach mir gewordenen Mittheilungen und eigenen Erfahrungen ist bei ersterem die Bestimmung durchgehends so weit genügend, als sie bei wiederholter Lösung des aus salmiakfreier Flüssigkeit gefällten Mangandioxyds und folgender Fällung als Mangancarbonat wird. Vorhandenes Zink und Baryt müssen vorher entfernt werden; kleine Kupfermengen stören nicht und finden sich bis auf Spuren, welche in den Niederschlag eingehen, im Filtrate.

Vollkommen genügend ist indess auch diese Bestimmungsweise bei grossem Kalk- und Magnesiagehalte nicht; in diesem Fall soll der Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Fällung wiederholt werden.

Ich habe es richtiger gefunden, statt dessen die Methode von Beilstein und Jawein*) anzuwenden, von deren grossen Vorzügen in den Fällen, wo man direct salpetersaure Lösungen erhält, ich mich

---

saurem Natron gefällt. Diese Fällung wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und als $Mn_3 O_4$ gewogen.“ Es leuchtet ein, dass dieselbe den ganzen noch im Dioxydniederschlag verbliebenen Gehalt an Kalk und Magnesia enthalten musste, und — da ein Auskochen nach dem Glühen nicht vorgeschrieben war — einen bedeutenden Gehalt an Alkali, während die durch längeres Kochen der salmiakhaltigen Flüssigkeit im Glase gelösten und in den Niederschlag eingegangenen Bestandtheile des Glases sich zum grössten Theil in der Fällung befanden, deren Gewicht somit viel zu hoch ausfiel, gewiss nicht zum Vortheil des Werkes.

*) Diese Zeitschrift **19**, 78; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12**, 1530. Dieses Verfahren, welches gestattet mit 5 *g* so bequem zu arbeiten wie mit 1 *g*. fand ich ganz unschätzbar zur Manganbestimmung in Stahlen und bediene mich desselben in Verbindung mit der Oxalsäure-Chamäleonmethode seit 1880 bei Stahlen und bei Eisensorten bis zu 20 % Mangangehalt, wie bei Erzen mit geringen Mangangehalten, wenn schärfste Bestimmung erheischt ist. Dasselbe ermöglicht in Stahlproben binnen 2 Stunden bis auf zwei Einheiten in der zweiten Decimale sichere Manganbestimmungen auszuführen.

in der Zeit, wo ich obige Methode erst prakticirte, überzeugt hatte, zumal bei derselben eine vorherige Entfernung kleiner Mengen von Kupferoxyd und Zinkoxyd, selbst von Baryt überflüssig wird. Ich löste den mit Brom und Ammon erhaltenen, ausgewaschenen Niederschlag in verdünnter, warmer Salpetersäure, was — nach einigen anfänglichen Misserfolgen bei Entfernen des Ueberschusses vom angewandten Reductionsmittel — durch vorsichtiges Zugeben, schneller von Ameisensäure, besser von Oxalsäure, sowohl dann leicht gelang, wenn der Niederschlag noch feucht auf dem Filter war, als nach Trocknen desselben und Veraschen des Filters. Der Ueberschuss von Ameisensäure, der thunlichst ganz zu vermeiden, und einen kleinen nöthigen Oxalsäureüberschuss lernte ich bald ohne Schwierigkeit durch Zufügen einiger Körnchen chlorsauren Kalis zu der zum Einkochen gestellten warmen Lösung entfernen; derselbe wird sofort in Kohlensäure verwandelt, die schadlos in dem bedeckten, genügend geräumig zu wählenden Gefässe entweicht; wollte man die Salpetersäurelösung direct eindampfen, so würde durch plötzliche heftige Oxydation unter Salpetersäurezersetzung Verlust nicht zu vermeiden sein. Nach Oxydation der Oxalsäure dampft man die Lösung ein, gibt eventuell hoch concentrirte Salpetersäure zu, um die Concentration von 1,35 spec. Gew. zu erreichen, und dann erst in die erhitzte, darauf in die kochende, je nach dem Mangangehalt 50—100 *cc* betragende Flüssigkeit kleine Mengen chlorsauren Kalis. Bei einiger Uebung erzielt man die Fällung des Mangans in Form eines dichten, pulverigen Dioxydniederschlages schnell und bis auf Bruchtheile von Milligrammen vollkommen. Die Flüssigkeit wird dann verdünnt und dem nach Absetzen gleich filtrirt. Der Niederschlag ist sehr bald ausgewaschen und leicht durch Glühen in Mn_3O_4 überzuführen.

Für die überwiegend meisten Zwecke genügt im Eisenhüttenlaboratorium indess die vorbeschriebene, einfache Fällung und empfiehlt sich besonders ihrer schnellen Ausführung wegen, zumal wenn noch anderweitige Bestimmungen verlangt sind.

Ein einfaches Aufschliesssalz.

Von

Carl Holthof.

Ein gleichmässiges und sauberes Aufschliessen von Silicaten ist bekanntlich nicht blos von der oft mühseligen Vorbereitung durch feinstes Pulvern, beziehentlich Beuteln, des Silicates abhängig, sondern auch sehr von der Beschaffenheit des Aufschliesssalzes, das vor Allem ein richtiges Durchmischen der Materialien gestatten und möglichst wasserfrei sein muss.

Gemeinhin nimmt man zum Aufschliessen ein Gemisch von entwässertem kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali im Verhältniss der Aequivalente. Das von Präparatenfabriken gelieferte kohlensaure Kali-Natron ist indess selten genügend frei von Thonerde und Kieselerde, meist körnig und wird durch den Gehalt an dem sehr zerfliesslichen Kalicarbonat — auch wenn das Ansehen dies nicht verräth — leicht wasserhaltig, ja oft schon beim Mischen gradezu feucht. Bei genauerem Arbeiten nöthigen bedeutete Beimengungen mit bekannten Mengen, in denen die Beimengungen vorher genau analytisch bestimmt sind, zu arbeiten. Die körnige Beschaffenheit und Feuchtigkeit stört das Durchmischen und ein Wassergehalt veranlasst beim Einschmelzen ein unangenehmes Blähen und Spratzen der Masse — für den Analytiker, der genöthigt ist im Drange der Arbeit von diesem Material Gebrauch zu machen, unerquickliche Zuthaten.

Derselbe wird daher wohl nicht ungern vernehmen, dass käufliches reines Natronbicarbonat ein Aufschliessmaterial ist, wie es reiner nicht leicht erhalten und bequemer anwendbar nicht wohl gedacht werden kann. Dasselbe ist in meist genügender Reinheit auf's Feinste pulverisirt zu haben, das reinste krystallisirte Salz (Natrium bicarb. cryst. puriss. der Handlungen) ist leicht auf's Feinste zu pulvern und das Pulver ist nicht hygroskopisch, es gibt bei nicht allzu hastigem Erhitzen sein Constitutionswasser mit dem zweiten Kohlensäureäquivalent ohne Verstäuben, unmerklich, schon bei ziemlich niederer Temperatur ab, ein dichtes Pulver von Monocarbonat hinterlassend.

Schon in meiner Studienzeit hatte ich im Bunsen'schen Laboratorium zu Heidelberg die Vorzüge des Aufschliessens mit entwässertem kohlensaurem Natron kennen gelernt und stellte mir in späterer Praxis dasselbe statt durch das etwas langwierige, eine grosse Platin- oder Silberschale erfordernde, Erhitzen von wasserhaltigem kohlensaurem

Natron durch Erhitzen von Natronbicarbonat dar. Nachdem ich erkannt, wie allmählich und ganz ohne Gefahr einen Verlust hierdurch zu erleiden, das zweite Kohlensäure-Atom sammt Constitutionswasser beim Erhitzen entweicht, trug ich kein Bedenken, das Bicarbonatpulver mit dem Silicat gemengt direct im Tiegel zu erhitzen.

Hierzu veranlasste mich noch die Annahme, dass im Augenblick des Entweichens der die Base völlig sättigenden Verbindungen die Verwandtschaft dieser zu der Kieselerde des Silicates eine gesteigerte sein müsse, so dass bei subtilem Mischen von Bicarbonat und Silicatpulver, welches ein Anliegen jedes Salzmolecüls mit jedem Molecül des Silicates thunlichst ermöglicht, eine chemische Verbindung unter diesen noch weit unter dem Schmelzpunkt der Masse vor sich gehen müsse.

In der That fand ich bei fast allen meinen mit Bicarbonat gemachten Aufschlüssen die Masse beim Einschmelzen gleich ruhig fliessend, also den Aufschluss schon vollendet, ehe ein Schmelzen eingetreten war, denn die Kohlensäure, welche durch die Kieselsäure des Silicates deplacirt wird, ist ebenso unmerklich durch die Poren der schwach frittenden Masse vor dem Schmelzen entwichen, wie das zweite Kohlensäureäquivalent und das Constitutionswasser des Bicarbonates.

Ich verfahre folgendermaassen. Je nach der Natur des aufzuschliessenden Materials wende ich 12—15 mal so viel feines Bicarbonatpulver an als feinstgepulvertes Silicat. Knapp ein Viertel des Bicarbonatpulvers bringe ich auf den Boden des Platintiegels, mische das Silicatpulver mit einem starken Viertel des Salzes in einem erwärmten Schälchen auf's Innigste, bringe das Gemisch mit einem weiteren Viertel des Salzes auf einem Glanzpapier zusammen und mische thunlichst weiter, fülle dann die Masse in den Tiegel, spüle mit dem Rest an Salz Schale, Papier etc. gut ab und fülle denselben gleichmässig auf den Tiegelinhalt. Den wohl bedeckten Tiegel, welcher vollkommen zur Hälfte gefüllt sein kann, erhitze ich zunächst vorsichtig über einer mässigen Flamme bis zu schwachem Glühen des Bodens, verstärke die Flamme in der nächsten Viertelstunde nur sehr allmählich bis zum schwachen Glühen der unteren Tiegelhälfte und lasse darauf diese eine weitere Viertelstunde vollauf glühen, ohne dass indess der Inhalt zum Schmelzen kommt. Erst dann schmelze ich die Masse ein und lasse eine Zeit lang ruhig fliessen. Bei Anwendung eines Muencke'schen oder Stöckmann'schen Brenners wird die Benutzung eines Gebläses überflüssig. Selten wird man nur ein Tröpfchen der Schmelze

am Tiegeldeckel finden und die kleine Mühe des subtileren Mischens lohnt sich reichlich durch einen glatten Verlauf der Arbeit, die sonst grade nicht zu den leichten Aufgaben des Analytikers zu rechnen ist.

Seit mehreren Jahren benutze ich, wie auch viele meiner Bekannten, dieses Aufschliessverfahren mit grossem Vortheil, wozu der Umstand, dass man mit einem viel kleineren Tiegel eine grössere Masse aufschliessen kann bei den andauernd hohen Preisen von Platingeräthen gewiss auch gezählt werden kann.

Ein Beitrag zur chemischen Untersuchung von Pfefferpulver.

Von

W. Lenz.

Die chemische Untersuchung des Pfefferpulvers gibt zur Zeit nur in den seltensten Fällen Aufschluss über eine stattgehabte Verfälschung. So bestimmte z. B. A. W. Blyth*) Totalasche und in Wasser lösliche Asche, Feuchtigkeit, alkoholisches und wässeriges Extract und Ammoniak im Wasserauszuge. M. Biechele,**) C. H. Wolff,**) E. Borgmann***) halten sich an Alkoholextract, Asche und Trockenverlust. Dass die Wägung so wenig definirter Körper, wie es wässrige, alkoholische, ätherische etc. Extracte sind, wenig geeignet zur Entdeckung einer Verfälschung ist, dürfte allgemein anerkannt sein und ist bereits wiederholt offen ausgesprochen worden. †) Es erscheint sogar möglich, jedes Gewürzpulver nach einiger Ueberlegung mit solchen Beimengungen zu vermischen, dass in gewissen Grenzen jeder beliebige Extractgehalt herauskommt. In der That sind die jetzt gebräuchlichen Verfälschungsmittel für Pfeffer, nämlich Pfefferschalen und Palmkernmehl, ††) wie E. Geiss-

---

*) Chemical News, 3. Ser., V. 4, p. 682, durch Jahresber. d. Pharmacie **9**, 65.

) Diese Zeitschrift **20, 296.

***) Diese Zeitschrift **22**, 535.

†) Siehe z. B. Pharm. Centralhalle 1883 No. 1 u. 2; Bericht über die 3. Versammlung der freien Vereinigung Bayrischer Vertreter der angewandten Chemie am 23. und 24. Mai 1884 in Nürnberg (Chemiker-Zeitung **8**, 877).

††) Neuerdings wurden auch Olivenkernpresslinge (diese Zeitschrift **22**, 455, Pharm. Centralhalle **25**, 261) und Walnussschalen (Chemiker-Zeitung **8**, 1020)

ler*) erst kürzlich gezeigt hat, durch die Extractbestimmungen gar nicht erkennbar.**) Die Bestimmung des alkoholischen oder des ätherischen Extractes in der jetzt beliebten Weise ist für Untersuchung von Pfefferpulver geradezu nutzlos und daher zu verwerfen. Durch Versuche, auf welche sogleich zurückgekommen werden soll, ist in meinem Laboratorium festgestellt worden, dass auch Petroleumäther, entgegen den Angaben von A. W. Blyth,***) aber in voller Uebereinstimmung mit den Andeutungen Dragendorff's,†) zur Extraction von Pfefferpulver sich nicht eignet. Diese Extractbestimmungen werden zudem durch einen Umstand sehr beeinflusst, auf welchen noch nicht deutlich und nachdrücklich genug hingewiesen ist. Sieht man sich die stattliche Reihe der von den verschiedensten Autoren construirten Extractionsapparate an, von denen gemeinhin nur angegeben wird, dass einer so gut — oder immer besser — wirke, als der andere, so müssen Zweifel daran entstehen, dass die so verschiedenartigen Apparate Gleiches leisten. Diese Zweifel haben sich denn auch als gerechtfertigt erwiesen. So wurden bei Versuchen, die successive Extraction des Pfefferpulvers ††) mit verschiedenen Lösungsmitteln zur Beurtheilung käuflicher Waare zu verwerthen, die folgenden Resultate erhalten:

---

genannt. Von ersteren habe ich mir authentische Muster leider nicht verschaffen können; letztere sind mir in einer ziemlich ausgedehnten Untersuchungspraxis noch nicht vorgekommen.

*) Pharm. Centralhalle **24**, 522.

**) Vor mehreren Jahren erhielt ich einen Pfeffer, den zwei sehr bekannte Nahrungsmittel-Chemiker als rein hatten passiren lassen. S. in H. hatte Asche und Alkoholextract, K. in M. das Aetherextract bestimmt. Dennoch enthielt der Pfeffer, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, sehr erheblich Palmkernmehl. Auch gestand die betreffende Grosshandlung, dass sie schon durch den exorbitant niedrigen Preis auf die Vermuthung einer Verfälschung geleitet worden sei und daher durch die chemische Untersuchung sich habe decken wollen.

***) Foods their composition and analysis 1882, p. 497.

†) Analyse der Pflanzen 1882, S. 193.

††) Zu jedem Versuche wurden 4—5 *g* möglichst fein gepulvertes Untersuchungsobject abgewogen, getrocknet und dann extrahirt; die angewandten Korke waren vor den Versuchen mit den betreffenden Lösungsmitteln vollständig extrahirt worden. Selbstverständlich hinterliessen die Lösungsmittel, für sich verdunstet, keinen Rückstand. Der Petroläther war kurz vor den Versuchen selbst rectificirt und wurden nur die unter 60° C. siedenden Antheile desselben verwendet. Die Pfefferproben sind sämmtlich aus käuflichen reinen Körnern bezw. Fruchtkolben selbst gepulvert.

Langer Pfeffer wurde im Soxhlet'schen Apparate*) extrahirt, die nach den unten angegebenen Stundenzahlen durch die betreffenden Lösungsmittel erhaltenen Lösungen abdestillirt, die Rückstände bei 100° C. getrocknet und gewogen.

a) Petroleumäther hatte nach zweistündiger Extraction gelöst	1,47 %,
durch weitere dreistündige Extraction wurde gelöst	0,16 «
« « vierstündige « « «	0,15 «
« « dreistündige « « «	0,20 «
In zwölfstündiger Extraction gelöst durch Petroleumäther Sa.	1,98 %.
b) Der mit Petroläther erschöpfte Rückstand gab in demselben Apparat an absoluten Alkohol nach vierstündiger Extraction	0,99 %
ab, und wurden durch weitere fünfstündige Extraction gelöst	0,49 «
In neunstündiger Extraction durch absoluten Alkohol gelöst Sa.	1,48 %.

Derselbe lange Pfeffer, im Tollens'schen **) Extractionsapparat extrahirt, ergab:

a) mit Petroleumäther, nach vierstündiger Extraction, Extract	4,36 %,
durch weitere vierstündige Extraction wurde erhalten	0,09 «
« « dreistündige « « «	0,10 «
In elfstündiger Extraction gelöst durch Petroläther . . Sa.	4,55 %.
b) der mit Petroläther erschöpfte Rückstand gab in demselben Apparat an officinellen Aether ab nach vierstündiger Extraction	0,86 %,
nach weiterer vierstündiger Extraction	0,02 «
In achtstündiger Extraction gelöst durch Aether . . Sa.	0,88 %.

Während bei Anwendung des Soxhlet'schen Heberextractions-Apparates in zwölfstündiger Extraction mit Petroläther 1,98 % der Probe extrahirt wurden, ergab dasselbe Lösungsmittel bei nur elfstündiger Extraction im Tollens'schen Apparat eine Ausbeute von 4,55 % Extract, also beinahe das dreifache! Unzweifelhaft rührt die vollständigere Extraction im Tollens'schen Apparate davon her, dass in demselben der

*) Diese Zeitschrift 19, 365.

**) Diese Zeitschrift 17, 320.

Petroläther stets siedend heiss mit dem Pfeffer in Berührung stand, während der Aether im Soxhlet'schen Apparate bei weit niedrigerer Temperatur wirkte, da die Wände des letzteren nicht von den destillirenden Dämpfen des Lösungsmittels völlig umspült wurden.

Diese wenigen Zahlen zeigen, wie verschieden die Extractmengen bei gleichem Lösungsmittel und gleichem Material bei gleich langer Extraction ausfallen können, wenn mit abweichend construirten Extractionsapparaten gearbeitet wird. Die Wahl unter den diversen Constructionen der letzteren ist keineswegs gleichgültig und wird für verschiedene Zwecke und Objecte jedenfalls entsprechend verschieden ausfallen.

Zu einigen weiteren Versuchen über den Werth der successiven Extraction mit verschiedenen Lösungsmitteln ist lediglich der sehr verbreitete und in seiner Anwendung so sehr bequeme Soxhlet'sche Apparat verwendet worden.

Pfeffer 1*) (Batavia)

a) gab an Petroläther ab:

nach zweistündiger Extraction		2,07 %,
« weiterer zweistündiger Extraction		0,66 «
« « vierstündiger «		0,09 «
In achtstündiger Extraction durch Petroläther gelöst	Sa.	2,82 %.

b) Der mit Petroläther extrahirte Rückstand gab in vierstündiger Extraction an officinellen Aether noch 1,02 % Extract ab.

Palmkernmehl I

a) gab an Petroläther ab:

nach vierstündiger Extraction		2,99 %,
« weiterer dreistündiger Extraction		0,44 «
« « vierstündiger Extraction		0,02 «
In elfstündiger Extraction durch Petroläther gelöst	Sa.	3,45 %.

b) Der mit Petroläther extrahirte Rückstand gab bei vierstündiger Extraction an absoluten Alkohol noch 2,25 % Extract ab.

Palmkernmehl II gab in sechsstündiger Extraction an Petroläther

*) Die Kennziffern der Proben correspondiren mit denjenigen, welche weiter unten für die gleichen Proben gegeben sind.

2,65 %, in weiterer dreistündiger Extraction 0,02 %, im Ganzen während neunstündiger Extraction also 2,67 % Extract (Fett) ab.

Pfeffer 4 liess in vier Stunden durch officinellen Aether 6,99 %, während weiterer vier Stunden noch 0,22 %, im Ganzen also durch achtstündige Extraction mit Aether 7,21 % gewinnen.

Eine Durchsicht dieser Versuche zeigt, dass auch von der successiven Extraction der Pfefferproben mit verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln nichts zu hoffen ist, sie lehrt aber, dass bei Ausarbeitung conventioneller Untersuchungsmethoden — je nach Art des vorliegenden Objectes — unter Umständen die Form des Extractionsapparates, das Lösungsmittel und die Zeitdauer der Extraction genau vorgeschrieben werden müssen.

Schliesslich könnte man auch die Darstellung des Piperins unter die gebräuchlichen Extractionsmethoden rechnen, doch sagt schon Bolley's Handbuch (1879 S. 854) wörtlich: »Verfälschungen des Pfeffers durch die quantitative Bestimmung des Piperins nachzuweisen, ist nicht thunlich, da die einzelnen Pfeffersorten sehr verschiedene Mengen desselben enthalten.«

Da Pfefferuntersuchungen bei dem von mir geleiteten Untersuchungsamte sehr häufig vorkommen, auch vielfach von mir und anderen geübten Mikroskopikern Pfefferproben als verfälscht haben bezeichnet werden müssen, welche anderswo — vermuthlich weil die betreffenden Experten im Mikroskopiren nicht geübt genug gewesen sind — als rein bezeichnet waren, so musste es mir besonders wichtig erscheinen, eine rein chemische Untersuchungsmethode auszuarbeiten, welche brauchbarer ist, als die Extractionsmethoden und deren Resultate auch den in mikroskopischen Untersuchungen weniger Geübten mindestens zur Vorsicht mahnen. Ich schicke derselben einige einleitende Bemerkungen voraus.

Die »Zeitschrift für analytische Chemie« ist wohl nicht der Ort, auf botanisch-mikroskopische Untersuchungen*) einzugehen, nur soviel sei erwähnt, dass die Gewebselemente des Palmkernpulvers und anderer Verfälschungsmittel des Pfeffers selbst von Geübteren leicht mit denen des Pfeffers verwechselt werden können.

Zur mikroskopischen Prüfung des Pfefferpulvers benutzt man, wie bekannt, die Schwimmprobe mit Wasser oder Glycerin. Beide Formen geben nach den in meinem Laboratorium gesammelten Erfahrungen für

*) Ich behalte mir deren Veröffentlichung an anderem Orte vor.

sich keine brauchbaren Resultate, man weiss ohne die mikroskopische Untersuchung doch nicht, was schwimmt und was untersinkt. In neuester Zeit hat ein Ungenannter *) die Schwimmprobe für Pfefferpulver in sehr empfehlenswerther Weise verbessert. Er streut das Untersuchungsobject auf passend concentrirtes Jodwasser. Die Pfefferstücke werden blau,**) die Palmkernstücke werden gelb; hat man vor dieser Prüfung das feine Pulver abgesiebt, so kann man die Palmkernstücke einzeln mit der Pincette heraussuchen. Man braucht auch gar nicht schwimmen zu lassen, sondern kann einfach zu einem dünnen Brei anrühren. Die mikroskopische Untersuchung von Schnitten der gelb gefärbten Partikel gibt dann näheren Aufschluss über die Beschaffenheit derselben. In der That bleibt bei Palmkernmehl, Nussschalen und manchem Anderen die Jodstärkereaction aus, während Pfeffer dieselbe intensiv gibt. Ich habe nun versucht, auf diese Wahrnehmungen bezüglich des qualitativen Verhaltens eine Methode zu gründen, welche den oben präcisirten Anforderungen entspricht.

Zu diesem Zwecke wurde eine Reihe von Proben verschiedener Pfefferarten, Pfefferschalen, Palmkernmehle etc., theils direct, theils nach kalter Extraction mit Alkohol, Alkohol und Wasser, oder Wasser allein mit verdünnter Salzsäure erhitzt und der Reductionswerth des Filtrates gegen alkalische Kupferlösung festgestellt. Die Extraction mit Wasser, die Invertirung, sowie die Bestimmung des Reductionswerthes geschah stets in der unten bei Beschreibung der resultirenden Methode angegebenen Weise. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

*) Pharm. Centralhalle **24**, 566.

**) Dieselben widerstehen einem leichten Druck mit der Hornklinge gut, sie fühlen sich hart an, Brotpulver und manche andere Verfälschungsmittel weichen in Wasser auf.

Laufende Nr.	Bezeichnung der Probe	Asche %	Trockenrückstand (b. 100—105° C.) %	Aschenfreie Trocken-Substanz. %	Reducirender Zucker in Procenten		Bemerkungen.
					der Probe	der aschenfreien Trocken-Substanz	
1	Schwarzer Pfeffer 1. (Batavia-Pfeffer.)	3,85	87,68	83,83	43,8	52,3	direct invertirt.
2	Langer Pfeffer 2.	8,68	88,77	80,12	44,2	55,2	nach Extraction mit Wasser invertirt.
3	Schwarzer Pfeffer 3. (Prima Singapore.)	3,62	86,88	83,26	43,9	52,8	direct invertirt.
4	dto.	3,62	86,88	83,26	45,0	54,1	nach Extraction mit Alkohol invertirt.
5	dto.	3,62	86,88	83,26	44,1	53,0	nach Extraction mit Wasser invertirt.
6	Weisser Pfeffer 4. (ohne Bezeichn. d. Herkunft.)	0,99	87,59	86,60	51,8	59,9	dto.
7	Palmkernmehl I.	3,71	89,76	86,05	22,7	26,4	nach Extraction mit Wasser und Alkohol invertirt.
8	dto.	3,71	89,76	86,05	19,1	22,2	nach Extraction mit Wasser invertirt.
9	dto.	3,71	89,76	86,05	22,7	26,4	direct invertirt.
10	Palmkernmehl II.	3,65	89,35	85,70	a. 22,4 b. 22,5	26,1 26,2	dto.
11	dto.	3,65	89,35	85,70	19,7	23,0	nach Extraction mit Wasser invertirt.
12	Palmkernmehl III. (aus Emden.)	3,54	89,88	86,34	19,4	22,5	dto.
13	Palmkerne, ganz unzweifelhaft echt, selbst zerkleinert.	1,89	93,44	91,55	11,1	12,1	nach Entfettung mit Aether im Soxhlet'schen Apparat und Extraction mit Wasser invertirt. Der Gehalt an Fett betrug 52,32 %.

Laufende Nr.	Bezeichnung der Probe	Asche %	Trockenrückstand (b. 100—105° C.) %	Aschenfreie Trocken-Substanz %	Reducirender Zucker in Procenten der Probe	Reducirender Zucker in Procenten der aschenfreien Trocken-Substanz	Bemerkungen
14	Pfefferschalen, naturell, von H. & H. in M.	15,61	89,50	73,89	11,5	15,6	nach Extraction mit Wasser invertirt
15	Pfefferschalen, aus vorstehender, viel Staub u. kleine Pfefferkörner enthaltender Handelswaare, mit der Pincette ausgesucht.	9,21	88,64	79,43	13,0	16,4	dto.
16	Pfefferschalen, käufliche, von N. & Z. in Amsterdam.	20,29	88,42	68,13	11,5	16,9	dto.
17	Käufliches Pfefferpulver, beanstandet wegen des mikroskopisch erkannten Palmkerngehaltes.	5,15	88,70	83,55	35,9	43,0	dto.
18	Pfeffer 3 mit 28,8% Palmkernmehl Nr. III selbst vermischt.	3,59	87,88	84,29	36,0	42,7	dto.
19	Pfeffer 3 mit 42,4% Palmkernmehl Nr. III selbst vermischt.	3,58	88,38	84,80	33,7	39,7	dto.
20	Walnussschalen.	1,04	89,34	88,30	17,7	20,0	dto.
21	Buchweizenmehl.	2,10	86,58	84,48	56,1	66,4	direct invertirt.
22	Stark geröstetes Brod.	1,15 % der Trockensubstanz	100	98,85		86,3	dto.
23	dasselbe.	dto.	100	98,85		62,6	nach Extraction mit Wasser invertirt.

Die Pfefferproben sind sämmtlich reine Handelswaaren, Proben, welche in ganzen Körnern vorlagen und zur Untersuchung selbst im eisernen Mörser fein gepulvert wurden. Die Palmkernmehle sind Handelswaare, der Controlversuch mit ganzen unzweifelhaft echten Palmkernen zeigt nach Umrechnung aller Werthe auf entfettete Substanz (bezüglich Fettgehalt der Palmkernmehle siehe oben) genügende Uebereinstimmung.

Diese Zahlen zeigen, dass bei Untersuchung käuflicher Pfefferpulver zweckmässig auf folgende Weise vorgegangen werden kann: 3—4 *g* des Untersuchungsobjectes werden in einem Kochkolben mit $^1/_4$ *l* destillirtem Wasser unter öfterem Umschwenken 3—4 Stunden lang stehen gelassen, alsdann abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und das noch feuchte Pulver sofort wieder in den Kolben zurückgespült. Zum Kolbeninhalt wird nun so viel Wasser gefügt, dass sich 200 *cc* Wasser im Kolben befinden, 20 *cc* officinelle 25 procentige Salzsäure zugefügt, der Kolben mit einem ein etwa 1 *m* langes Rohr*) tragenden Kork verschlossen und unter öfterem Umschwenken genau 3 Stunden lang im lebhaft siedenden Wasser eines Wasserbades erhitzt. Hierauf wird nach vollständigem Erkalten in einen 500 *cc*-Kolben filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Natronlauge möglichst genau neutralisirt und bis zur Marke aufgefüllt. Der Reductionswerth dieser Flüssigkeit wird nun gegen 10 *cc* Fehling'sche Lösung,**) welche mit 40 *cc* Wasser verdünnt werden, festgestellt. Bei der Berechnung auf reducirenden Zucker wurde angenommen, dass 10,0 *cc* Fehling'sche Lösung 0,05 *g* Zucker entsprechen.

Besonders bei Palmkernen klärte sich die heisse Flüssigkeit so schlecht, dass nach F. Mayer's***) Vorgang einige Tropfen verdünnte Chlorzinklösung†) zugegeben werden mussten. Als Endreaction diente das Verschwinden der Röthung mit Ferrocyankalium in einem Tropfen mit Essigsäure angesäuerten Filtrates. Eine dreimalige Wiederholung der Titrirung genügte in der Regel zur Erzielung eines hinreichend genauen Resultates.

Wie ersichtlich, beruht das ganze Verfahren auf der Ueberlegung, dass Pfeffer von den gegenwärtig üblichen Surrogaten durch seinen hohen Stärkegehalt sich höchst charakteristisch unterscheidet, während diese Surrogate selbst meist stärkefrei sind.††) Die Methode basirt

*) Welches als Rückflusskühler dient.

**) In getrennten Lösungen vorräthig gehalten. Bei Palmkernen dürfen nur 5 *cc* Fehling'sche Lösung verwendet werden.

***) Pharm. Zeitschr. für Russland **23**, 202.

†) Es erwies sich zweckmässig, 5 Tropfen zerflossenes Chlorzink mit etwa 20 *cc* Wasser zu verdünnen und von dieser Flüssigkeit einige Tropfen zuzufügen.

††) Dieser Unterschied bezieht sich natürlich nur auf diejenigen Surrogate, welche mikroskopisch schwer im Pfeffer entdeckt werden können. Stärkehaltige, bezw. stärkereiche Surrogate sind durch ihre charakteristisch geformten Stärkekörnchen so gekennzeichnet, dass dieselben selbst ungeübteren Beobachtern bei

also auf Inversion der Stärke und Bestimmung des gebildeten Zuckers. Ich bemerke jedoch ausdrücklich, dass einerseits noch andere Körper als Stärkemehl durch die Einwirkung der Salzsäure invertirt werden, und dass andererseits die Kupferlösung reducirenden Substanzen keineswegs nur Zucker sind. Man muss daher die gegebenen Vorschriften genau einhalten und die einzelnen Titrirungen rasch zu Ende führen, um übereinstimmende Resultate zu erhalten. Versuche, den Stärkegehalt des Pfeffers und anderer Gewürze, für welche An- oder Abwesenheit des Stärkemehls charakteristisch ist,*) zu bestimmen, sind in meinem Laboratorium im Gange, und gedenke ich über dieselben in einer zweiten Mittheilung zu berichten. Der oben ausgesprochene Grundgedanke ist zwar meines Wissens bisher nirgends klar ausgedrückt veröffentlicht, nichtsdestoweniger hat das von mir angegebene Verfahren einen auf derselben Basis beruhenden Vorgang. H. Hager**) lässt nämlich Pfefferpulver mit Oxalsäure und Wasser erhitzen, filtrirt und bestimmt die Menge des gebildeten Extractes; dieselbe darf nicht unter eine gewisse Grenze sinken. Offenbar findet auch hier eine mehr oder minder vollständige Lösung der Stärke statt, so dass das Extract des stärkefreien Surrogates geringer ausfallen muss, als die Menge desselben aus Pfeffer. Die Methode scheint jedoch — vermuthlich wegen mangelhafter Begründung, vielleicht auch etwaiger Fehlerquellen wegen — wenig gekannt zu sein und wird jedenfalls in grösseren Laboratorien sehr wenig ausgeführt. Ein anderes, die quantitative Bestimmung von Olivenpresslingen im Pfefferpulver bezweckendes Verfahren basirt Rabourdin***) auf Wägung des Celluloserückstandes, welcher

der mikroskopischen Untersuchung des betreffenden Pulvers wohl kaum entgehen dürften. Aus diesem Grunde ist es wohl kein allzugrosser Nachtheil meiner Inversionsmethode, wenn man, wie aus den Versuchen 21—23 ersichtlich, die Resultate derselben durch Zugabe stärkehaltiger Materialien zu einem mit Palmkernmehl versetzten Pfeffer so corrigiren kann, dass dieselben unverdächtig ausfallen. Die mikroskopische Untersuchung ist eben niemals zu umgehen. Ueber die mikroskopische Untersuchung von Pflanzenpulvern, speciell über den Nachweis von Buchweizenmehl im Pfefferpulver vergleiche auch Arthur Meyer (Arch. d. Pharm. **221**, 912).

*) z. B. zur Entdeckung der Anthophylli in den Gewürznelken etc.

**) Die Quelle ist mir leider gegenwärtig nicht zugänglich, ich berichte daher ganz aus dem Gedächtniss, ohne auf Einzelheiten eingehen oder Gewähr für volle Richtigkeit dieser Angaben leisten zu können.

***) Journal de Pharm. et de Chimie durch Pharm. Ztg. **29**, 375.

nach längerem Kochen der betreffenden Probe mit sehr verdünnter Schwefelsäure, Auswaschen und Trocknen hinterbleibt. *) Ich habe gegen die Anwendung dieses Verfahrens zur Ermittelung der Verfälschung von Pfeffer mit Palmkernen ein erhebliches Bedenken, welches sich darauf gründet, dass die Menge der Holzfaser im Pfeffer nicht wesentlich verschieden ist von derjenigen in Palmkernen. **)

Der Aschengehalt käuflicher Pfefferproben schwankt bekanntlich sehr erheblich. So fand E. Geissler***) denselben bis zu 15,31 %. Nichtsdestoweniger hat die freie Vereinigung Bayrischer Chemiker, soviel ich mich entsinnen kann, als Maximum des Aschengehaltes für reinen Pfeffer 6 % angenommen. Ich selbst habe bei Analyse vieler Pfefferproben des Handels in Körnern nur dann einen 6 % übersteigenden Gehalt an Asche gefunden, wenn die Körner notorisch unrein — etwa mit kleinen Steinchen, viel Pfeffergrus etc. untermischt — waren. In der That scheint in den gesiebten Waarenproben ein höherer Aschengehalt als 6 % nicht vorzukommen; das Abgesiebte dagegen, welches als »Pfeffergrus« oder »Pfefferschalen« in den Handel gelangt, kann nach den oben für solche Handelswaare mitgetheilten Zahlen bis zu 20 % Asche und darüber enthalten. Hiernach scheint der Aschengehalt des Pfeffers hauptsächlich auch davon abzuhängen, ob gesiebte oder naturelle — möglicherweise ziemlich unreine — Waare vorliegt. Wo bleibt aber der Pfeffergrus, die Pfefferschalen? Die Vermuthung liegt nahe, dass diese noch sehr viel kleine Pfefferkörner enthaltenden Abfälle vermahlen und unter gutes Pfefferpulver — vielleicht auch unter Palmkernpulver — gemischt und dann als käufliche Waare in den Handel gebracht werden. Bei der grossen Verschiedenheit im Aschengehalte schien es wichtig, diesen für eine notorische Verfälschung nur wenig beweisenden Factor aus den Resultaten zu entfernen, letztere

---

*) 1 *g* weisser Pfeffer gibt 0,175 *g*, 1 *g* schwarzer Pfeffer von Malabar, Tellichery und Saigon 0,30 *g*, von Aleppo 0,32 *g* Cellulose, anderer sogenannter leichter Pfeffer des Handels 0,35 *g*, Oliventrester durchschnittlich 0,745 *g*, Pfeffergrus (fast nur aus Epidermis bestehend) 0,655 *g* Rückstand.

**) Im schwarzen Pfeffer fanden Lucae 29,00%, J. König und C. Krauch 13,08 und 15,47 (Mittel aus diesen 3 Analysen 19,18 %) Holzfaser. In der hiesigen landwirthschaftlichen Versuchsstation sind in Palmkernmehlen, resp. -Kuchen des Handels 11,68—20,98 %, im Mittel aus 9 Analysen 15,54 % Holzfaser gefunden worden.

***) Pharm. Centralhalle **24** 521.

auch sonst auf vergleichbare Basis, d. h. Trockensubstanz, zu beziehen. So mussten denn, wie dies in obiger Tabelle geschehen ist, die Mengen des »reducirenden« Zuckers auf Procente der aschenfreien Trockensubstanz berechnet werden, um vergleichbarer zu sein. Dass diese Berechnungsweise richtig ist, dürfte zudem ein Blick auf die vorstehende Zahlenübersicht ergeben.

Nach den mitgetheilten Zahlen gibt bei dem beschriebenen Verfahren schwarzer Pfeffer etwa 52 % der aschenfreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker, weisser Pfeffer fast 60 %, während Palmkernmehle nach der Extraction mit Wasser (Versuche 5, 8, 11) 22,2, 23, 22,5, im Mittel 22,6 % derselben an reducirendem Zucker ausgaben. Völlig entfettete Palmkerne (Versuch 13) gaben 24,4 % der fettfreien und aschenfreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker, Pfefferschalen sehr verschiedener Provenienz und Reinheit (Versuche 14—16) gaben 15,6, 16,4, 16,9, im Mittel 16,3 % der aschenfreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker.

Es liegt mir fern, aus diesen relativ wenigen Zahlen schon unter allen Umständen gültige Schlüsse ziehen zu wollen; die von mir ausgearbeitete Methode muss erst in möglichst vielen Laboratorien — besonders in grossen Handelsstädten — an notorisch reinen Waaren verschiedenster Herkunft und verschiedener Reife*) ausprobirt werden, ehe endgültige Grenzwerthe bezeichnet werden können. Ich glaube jedoch gezeigt zu haben, dass man mit Hülfe derselben sofort nach einem rein chemischen Verfahren auf diejenigen Verfälschungsmittel aufmerksam wird, welche sich der mikroskopischen Untersuchung leicht entziehen. Ja, sogar eine ungehörig grosse Beimengung von Pfefferschalen, welche mikroskopisch gar nicht quantitativ bestimmt werden kann, wird sich nach diesem Verfahren verrathen und schätzen lassen. Mischungen von Palmkernmehl mit Pfefferschalen können mit Hülfe desselben als solche erkannt werden.

Ich halte zunächst daran fest, dass kein reiner Pfeffer mir weniger als 50 % seiner aschenfreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker ergeben hat. Bei Schätzung speciell des Palmkerngehaltes glaube ich für schwarzen Pfeffer die Zahl 52 %, für Palmkernmehl die Zahl 23 %

---

*) Wie gesagt, enthielten die „Pfefferschalen" reichlich sehr kleine, also unreife Pfefferkörnchen, trotzdem gab die Handelswaare noch weniger reducirenden Zucker als die ausgesuchten Schalen.

der Berechnung zu Grunde legen zu dürfen. Der Versuch 17 zeigt nun bei einem im Handel cursirenden Falsificat (statt im Minimum 50) 43 % reducirenden Zucker; der Analytiker wäre also auf die verdächtige Beschaffenheit dieses Pfeffers auch ohne mikroskopische Untersuchung aufmerksam geworden und in den Stand gesetzt, eventuell die betreffende Probe einem geübten Mikroskopiker zur näheren Untersuchung vorzulegen. Bei den mit Gemischen bekannter Zusammensetzung ausgeführten Versuchen würden mit Hülfe der oben bezeichneten Zahlen *) die Palmkerngehalte auf 32,4 respective 42,4 % sich schätzen lassen, während der bekannten Zusammensetzung nach diese Gemische 28,8 respective 42,4 % Palmkernmehl enthielten; für approximative Schätzungen wurden also immerhin sehr genaue Resultate erhalten.

Zum Schlusse verfehle ich nicht, meinem Assistenten, Herrn H. Klosmann, für den Eifer und die Sorgfalt, mit welcher derselbe die vorstehend angeführten Versuche ausgeführt hat, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Münster i. W. Chemisches Laboratorium des Verfassers.
(Oeffentliches Untersuchungsamt zur Ausführung chemischer und mikroskopischer Untersuchungen.)

---

*) Der Gehalt an Palmkernmehl ergibt sich, wenn man den gefundenen Procentgehalt an reducirendem Zucker von 52 abzieht und in die Differenz mit 0,29 $\left(= \frac{52 - 29}{100}\right)$ dividirt, also z. B. in Versuch 18: $\frac{52 - 42,7}{0,29} = \frac{9,3}{0,29}$ $= 32,4$ % geschätzt (angewendet 28,8 %); bei Versuch 19: $\frac{52 - 39,7}{0,29} = \frac{12,3}{0,29}$ $= 42,4$ % geschätzt (angewendet genau eben so viel 42,4 %).

Analysen von reinen Saarweinen.

Von

W. Klinkenberg.

In der mir zugänglichen Literatur habe ich nur in dem Buche von J. König »Chemie der menschlichen Nahrungsmittel« zwei Analysen von Saarweinen auffinden können und veranlasst mich dieses, einige im Laboratorium der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Bonn ausgeführte Untersuchungen derselben zu veröffentlichen. Die Weine waren von Weingutsbesitzern aus der Saargegend der Versuchsstation behufs Feststellung der chemischen Bestandtheile überlassen worden und sind vollkommen rein und ohne jeglichen Zusatz.

Ueber die angewandten Methoden ist folgendes zu bemerken:

1) Alkohol. 100 *cc* Wein wurden zur Bindung etwa vorhandener Kohlensäure mit Kalkmilch versetzt, hiervon 100 *cc* in ein Messkölbchen abdestillirt und in dem Destillate das specifische Gewicht mit dem Pyknometer ermittelt.

2) Die Extractbestimmung erfolgte nach dem Vorschlage von Nessler*) durch Einengung von 50 *cc* Wein auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz und nachheriges dreistündiges Trocknen im Wasserbadtrockenkasten.

3) Säure. 10 *cc* Wein wurden durch Aufkochen von Kohlensäure befreit und dann mit Barythydrat von bekanntem Gehalt titrirt; als Indicator diente Lackmustinctur.

4) Stickstoff ergab sich durch Verbrennen des Extractes von 10 *cc* Wein mit Natronkalk.

5) Mineralbestandtheile. Die Feststellung der Mineralsubstanzen geschah gewichtsanalytisch in je 100 *cc* Wein. Kalk und Magnesia wurden direct im Weine, Schwefelsäure nach vorheriger Zerstörung der organischen Substanzen durch Salzsäure und chlorsaures Kali bestimmt. Die Ermittelung von Chlor, Phosphorsäure und den Alkalien geschah in der Asche.

7) Die Polarisationen wurden im 220 *mm*-Rohr des Wild'schen Polaristrobometers ausgeführt.

*) Diese Zeitschrift **21**, 43.

	I. Staadter 1875 er. Weisse Burgunder Trauben	II. Staadter Riesling 1878 er	III. Bocksteiner 1876 er	IV. Geisberger 1876 er	V. Saarburger 1881 er
Spec. Gewicht bei 15° C.	0,9953	0,9969	0,9960	0,9972	0,9988
Alkohol	8,29 %	6,86 %	8,36 %	8,07 %	7,87 %
Extract	2,069 „	1,955 „	2,527 „	2,498 „	2,760 „
Asche	0,204 „	0,183 „	0,162 „	0,159 „	0,157 „
Säure auf Weinsäure berechnet	0,602 „	0,735 „	0,775 „	0,816 „	1,049 „
Stickstoff	0,122 „	0,052 „	0,027 „	0,027 „	0,020 „
Schwefelsäure	0,051 „	0,047 „	0,028 „	0,026 „	0,015 „
Phosphorsäure	0,042 „	0,036 „	0,023 „	0,023 „	0,021 „
Chlor	0,003 „	0,003 „	0,004 „	0,004 „	0,002 „
Kali	0,086 „	0,075 „	0,059 „	0,072 „	0,058 „
Natron	—	0,002 „	—	—	0,002 „
Kalk	0,011 „	0,012 „	0,010 „	0,010 „	0,016 „
Magnesia	0,020 „	0,021 „	0,025 „	0,022 „	0,021 „
Polarisation	± 0	+ 0,07°	+ 0,03°	± 0	— 0,466°

Heidelberg, den 20. Juli 1884.

Ersatz für das Chlorcalciumrohr bei Elementaranalysen.

Von

Sigismund Schmitz,

Assistent am berggewerkschaftlichen Laboratorium zu Bochum.

Die nahezu unmögliche Beschaffbarkeit völlig nichtbasischen Chlorcalciums hat dessen Anwendung als Absorptionsmittel bei der Elementaranalyse mehr und mehr beschränkt und Schwefelsäure in vielgestaltigen Apparaten an seine Stelle treten lassen.*) Die allgemeine Anwendung der Schwefelsäure, in welcher Form sie auch geschähe, hat die Unbequemlichkeit der doch nicht allzu selten nöthigen Erneuerung gegen sich, die des Phosphorsäureanhydrids **) — anstatt, oder neben Schwefelsäure — die Eigenschaft, zunächst zu einer zähen Flüssigkeit zu zer-

*) Siehe u. A. die bezügliche Mittheilung von Cl. Winkler in dieser Zeitschrift **21**, 545.

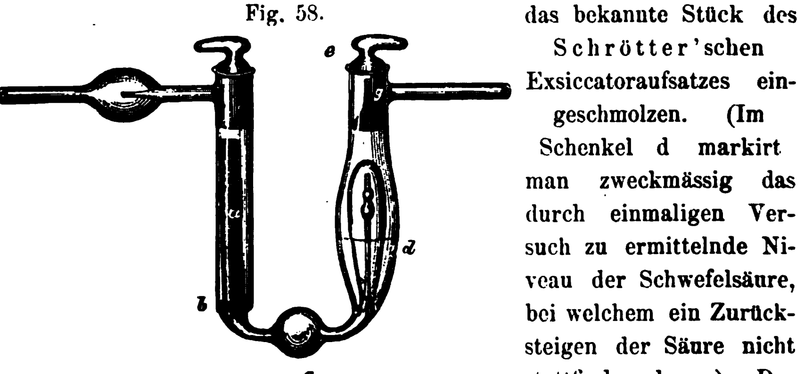
) Siehe diese Zeitschrift **4, 177.

fliessen und dadurch den Durchgang der getrockneten Kohlensäure zu hemmen u. s. w.

Beiderlei Unzukömmlichkeiten lassen sich durch gleichzeitige Anwendung von glasiger Phosphorsäure und concentrirter Schwefelsäure gut vermeiden. Die Combination beider Absorptionsmittel lässt Herr Dr. Muck seit Langem im berggewerkschaftlichen Laboratorium zur Anwendung kommen und habe ich in neuerer Zeit den in Fig. 58 abgebildeten, sehr handlichen und gut functionirenden kleinen Apparat in der Glasbläserei von C. Gerhardt in Bonn anfertigen lassen und in dauernden Gebrauch genommen.

Der an verengter Stelle b ein Stückchen Platindrahtnetz tragende Schenkel a nimmt eine Stange glasiger Phosphorsäure auf. In dem zur Aufnahme der concentrirten Schwefelsäure bestimmten Schenkel d ist das bekannte Stück des Schrötter'schen Exsiccatoraufsatzes eingeschmolzen. (Im Schenkel d markirt man zweckmässig das durch einmaligen Versuch zu ermittelnde Niveau der Schwefelsäure, bei welchem ein Zurücksteigen der Säure nicht stattfinden kann.) Das horizontale Röhrenstück c ist behufs Aufnahme der zerflossenen Phosphorsäure kugelförmig aufgeblasen. In dem hohlen Hahn e ist ein nach oben sich verengendes Röhrchen eingeschmolzen und zwar so, dass die Anschmelzung unterhalb der Oeffnung g angebracht ist. Da beim Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch Schwefelsäure sich grosse Blasen bilden, die aber stets an der Wölbung der eingeschmolzenen Glocke platzen, könnten sonst Verluste entstehen. — Die Glashähne schmiere ich mit einer Auflösung von Guttapercha in einem schwer siedenden Mineralöl ein. Dieses Schmiermittel hat Herr Dr. Schondorff, Vorsteher des preussischen Schlagwetterlaboratoriums, durch vielfachen Gebrauch sehr bewährt gefunden; selbst concentrirte Schwefelsäure greift die Masse kaum an. Die Wirksamkeit der Phosphorsäure-Stange, welche durch längeren Gebrauch nur dünner, aber nicht merklich kürzer wird, ist

Fig. 58.



von sehr langer Dauer und die Schwefelsäure bedarf keiner Erneuerung, so lange die Phosphorsäure-Stange nahezu die ursprüngliche Länge behält. Einmalige Beschickung des Apparates, dessen Gewicht 45 *g* nicht überschreitet, reicht sehr wohl für 30—40 Bestimmungen aus.

Trichter zum Filtriren bei Luftabschluss oder in einem beliebigen Gasstrom.*)

Von

F. Allihn.

Um Flüssigkeiten bei Luftabschluss oder in einem beliebigen Gasstrom möglichst bequem und sicher filtriren zu können, ordne ich die Filtrirvorrichtung in der aus Figur 59 ersichtlichen Weise an.

Der Trichter hat oben eine cylindrische Verlängerung von 1 bis 2 *cm* Höhe, in welche der in der Mitte mit Tubus versehene Deckel gut eingeschliffen ist. In dem Tubus befindet sich ein Stopfen und in der Bohrung des letzteren ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr. Der Trichter sitzt vermittelst eines durchlochten Stopfens auf dem Filtrirkolben, der ein seitliches Ansatzrohr trägt. Soll nun beim Filtriren der Zutritt der äusseren Luft vermieden werden, so verbindet man die in den Tubus des Trichterdeckels luftdicht eingesetzte Glasröhre mit dem Ansatzrohr des Filtrirkolbens durch einen Schlauch. Alsdann ist das Innere des Apparates von der äusseren Luft vollständig abgeschlossen. Die Luft, welche durch die herabtropfende Flüssigkeit aus dem Kolben verdrängt wird, strömt durch den Schlauch in den Trichter, und es kann somit niemals in dem Trichter eine Verdünnung oder in dem Kolben eine Verdichtung der Luft eintreten. Während bei Anwendung von Trichtern mit aufgeschliffener Glasplatte das Filtriren gewöhnlich sehr langsam stattfindet und bisweilen ganz zum Stillstand kommt, kann es

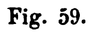
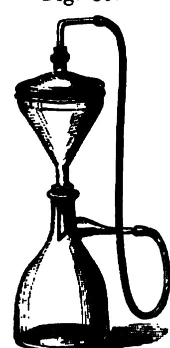



Fig. 59.

*) Der hier beschriebene Trichter ist in drei Grössen, mit 10, 13 und 20 *cm* oberem Durchmesser, von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin zu beziehen.

in dem eben beschriebenen Apparate ungehindert vor sich gehen, weil eine beständige Luftcirculation zwischen Trichter und Filtrirgefäss vorhanden ist.

Will man in einem bestimmten Gasstrom filtriren, so müssen doppelt durchbohrte Stopfen angewendet werden. Der Stopfen im Tubus des Trichterdeckels wird in diesem Fall mit zwei rechtwinklig gebogenen Glasröhren versehen, deren eine den Gasstrom dem Trichter zuführt, während die andere ihn ableitet. Diese letztere wird durch einen Schlauch mit dem seitlichen Ansatzrohr des Filtrirkolbens verbunden. Auf diese Weise gelangt der Gasstrom in den Kolben; er verlässt ihn durch eine Ableitungsröhre, welche in die zweite Bohrung des im Kolbenhals befindlichen Stopfens eingesetzt wird. Mittelst des so angeordneten Apparates kann man in jedem beliebigen Gasstrom filtriren, z. B. hygroskopische Flüssigkeiten in einem trockenen Luftstrom, leicht oxydirbare Substanzen in einem Kohlensäurestrom etc.

Berlin, Juli 1884.

Löslichkeit des Glases.*)

(Briefliche Mittheilung.)

Von

E. Bohlig.

Mit Gegenwärtigem erlaube ich mir eine kleine Mittheilung zu machen über einen Fall von Löslichkeit des Glases, die vielleicht alles hinter sich lässt, was in dieser Beziehung die chemische Literatur aufzuweisen hat. Vor einiger Zeit machten wir, wie fast alljährlich, zur Completirung der Glasgeräthschaften bei der renommirten Firma Fr. Walther in Stützerbach eine Bestellung von Kochflaschen, (Erlenmeyer'schen) Bechergläsern, Büretten etc. Nach der Ankunft dieser Geräthe wurden dieselben ohne weitere Prüfung bei Seite gestellt und den übrigen Gegenständen des Laboratoriums angereiht.

Bei den vielen Wasseranalysen, welche ich zu machen habe, bediene ich mich natürlich der Maassanalyse. Die Wasser werden zunächst mittelst gestellter Oxalsäure ($^1/_{10}$ Gramm-Aequivalent pro Liter)

*) Vergl. hierzu den Bericht über die Abhandlung von U. Kreusler und O. Henzold dieses Heft p. 532. D. Red.

auf kohlensaure Alkalien und alkalische Erden kochend titrirt. Als diese Procedur in einem neuen Kölbchen vorgenommen wurde, stellte sich heraus, dass die alkalische Reaction nicht verschwinden wollte. Die violette, durch Fernambuktinctur bewirkte alkalische Färbung trat nach geschehener Sättigung mit grosser Stärke von Neuem auf, sobald das Kochen 1 Secunde lang anhielt.

Es wurden von den bezogenen 200 Stück Kölbchen eine Anzahl mittelst destillirten Wassers genauer geprüft und gefunden, dass 100 *cc* destillirtes Wasser in kochendem Zustande so viel kieselsaures Alkali aufnehmen, dass alle 2 Secunden $^1/_{10}$ *cc* obiger Oxalsäure, und zwar ad infinitum, gesättigt werden. In derselben Weise verhielten sich alle übrigen Glasgegenstände dieser Sendung.

Es bemächtigte sich meiner zunächst das unangenehme Gefühl, dass, wenn diese ungeheure Löslichkeit unbemerkt schon öfters vorgekommen wäre, alle betreffenden Analysen völlig werthlos sein könnten, da die Aufbewahrung der Reagentien, zumal der eingestellten Normallösungen, jede Analyse zu einer Chimäre machen müsste.

Es wurden sofort alle älteren Glasgeräthe daraufhin untersucht und es stellte sich glücklicherweise heraus, dass kein einziges Stück sich ähnlich verhielt, sondern dass die Löslichkeit bei älteren Kochflaschen und Bechergläsern nicht über die gewöhnliche Grenze hinaus ging, d. h. für die kurze Dauer einer maassanalytischen Untersuchung gleich Null zu setzen war.

Von der genannten Firma, welche in schonendster Weise auf das bösartige Factum aufmerksam gemacht wurde, lief nun die Antwort ein, dass sie seit 30 Jahren an alle chemischen Fabriken und Laboratorien die Geräthe zu deren steter Zufriedenheit geliefert habe, noch keine einzige Ausstellung liege vor und wir möchten die Gegenstände nur zurücksenden. Letzteres ist natürlich nicht geschehen.

Per Packet-Post erlaube ich mir Ihnen zwei dergleichen Kochfläschchen, welche noch intact sind, zur gefälligen Constatirung und gelegentlichen Veröffentlichung einzusenden.*)

---

*) Bei Prüfung des Verhaltens der beiden eingesandten Kölbchen fanden wir die Angaben des Herrn E. Bohlig bestätigt. D. Red.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Spectralanalyse. Für besondere Zwecke sind neuerdings verschiedene Vorschläge, sowohl bezüglich der Construction von Spectralapparaten, als auch bezüglich der spectralanalytischen Untersuchungsmethoden, gemacht worden, auf die ich hier nicht näher eingehen, sondern auf die ich nur hinweisen kann.

F. Lippich *) will zur Erreichung von sehr lichtstarken Spectren die Prismen durch ein Beugungsgitter, und zwar ein Reflexionsgitter, und das Objectiv des Fernrohres durch einen Hohlspiegel ersetzen.

F. Lommel **) bringt zum Studium der Phosphorescenzerscheinungen und der ultrarothen Strahlen des Spectrums an einem gewöhnlichen Spectralapparat an der Stelle, wo sich sonst das Fadenkreuz befindet, ein mit Balmain'scher Leuchtfarbe (oder einer anderen phosphorescirenden Substanz) in dünner Schicht bedecktes Gläschen durch einen seitlichen Schlitz in dem Beobachtungsfernrohre an, so dass das Spectrum durch die Schicht des Körpers hindurch sichtbar ist.

Carl Auer von Weisbach ***) hat zum speciellen Zwecke der Untersuchung der Erden des Gadolinit's die Methode der Erzeugung der Funkenspectren wesentlich umgestaltet und hat auf diese Weise Resultate erhalten, die er mit der früheren Methode nicht zu erzielen vermochte.

Ueber die Oxydation des Quecksilbers an der Luft hat D. Macaluso †) Studien gemacht, aus denen hervorgeht, dass trockne reine Luft allein reines Quecksilber nicht verändert. Auch Wasserdampf allein wirkt nicht auf das Quecksilber ein. Unter dem Einfluss von feuchter Luft dagegen tritt Oxydation ein. ††)

*) Zeitschrift für Instrumentenkunde **4**, 1.

**) Sitzungsberichte d. math.-phys. Classe der k. b. Akademie der Wissenschaften zu München. 1883. p. 408.

***) Monatshefte für Chemie **5**, 1.

†) Repertorium der Physik **19**, 801.

††) Vergl. hierzu auch die Angaben von Amagat und Berthelot, welche in dieser Zeitschrift **21**, 254 besprochen sind.

Zur Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsverfahren hat H. Schwarz eine Modification des Victor Meyer'schen Apparates angegeben, die ich bereits in dieser Zeitschrift **23**, 190 besprochen habe. Einen solchen, nur in einigen Stücken abgeänderten Apparat haben nun L. F. Nilson und Otto Pettersson*) bei ihrer Bestimmung der Dampfdichte des Chlorberylliums benutzt.**)

Die Modificationen sind zum Theil den speciellen Eigenschaften des Chlorberylliums, namentlich seiner heftigen Einwirkung auf Glasgefässe bei höherer Temperatur, angepasst, theils aber auch von allgemeinerem Interesse. Bezüglich der ersteren verweise ich auf das Original, von letzteren ist besonders hervorzuheben, dass die Verfasser neben dem Dampfdichtebestimmungsrohr noch ein Luftthermometer in den Ofen einlegten, um so über die Temperatur und namentlich auch die Temperaturconstanz sich immer unterrichten zu können.

Zu diesem Zwecke brachten sie auf der eisernen Platte eines Glaser'schen Verbrennungsofens ein eisernes Gestell an, in welchem 2 schmiedeeiserne Rohrstücke symmetrisch aufgehängt wurden; das eine diente zur Aufnahme des Dampfdichtebestimmungsapparates, das andere zur Aufnahme des Luftthermometers, welches aus einem durch Capillarröhren mit einem Manometer verbundenen, hinten zugeschmolzenen, weiten Glasrohre bestand.

Durch vergleichende Versuche mit zwei gleichzeitig in den Ofen gebrachten Luftthermometern constatirten die Verfasser, dass man, wenn durch geeignete Schirmvorrichtungen jede Zugluft von dem Ofen ferngehalten wird, in beiden Röhren gleiche Temperaturen erhält. Je höher die Temperatur ist, um so besser stimmen bei weniger vollkommener Abhaltung des Zuges die Angaben beider Thermometer überein. Bei 400—500^0 dagegen differirten dieselben (wenn der Zug nicht abgehalten war) bis zu 14^0.

Victor Meyer***) bespricht die Schwarz'sche Modification seines Verfahrens und hebt hervor, dass, abgesehen von besonderen Fällen, in denen ein Abweichen von der früheren Form geboten sei, wie z. B. bei den Bestimmungen von Nilson und Pettersson, im Allgemeinen

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **17**, 987; von den Verfassern eingesandt.

**) Die Resultate dieser Bestimmungen führen die Verfasser zu der Ansicht, dass dem Berylliumoxyd nicht, wie sie nach der specifischen Wärme des Berylliums geglaubt hatten, die Formel $Be_2 O_3$ zukommt, sondern die Formel Be O.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 1334.

jedenfalls eine grössere Genauigkeit mit dem ursprünglich von ihm angegebenen Apparate erzielt werde. Es ist nämlich zweifellos, dass die Genauigkeit um so grösser ist, je grösser das erhitzte, zur Aufnahme des Dampfes dienende Gefäss, je enger der Hals ist und je kleiner im Ganzen die nicht erhitzten, aus dem Ofen herausragenden Theile des Apparates sind. Aus diesem Grunde empfiehlt Meyer jetzt auch die früher am oberen Ende seines Apparates angebrachte Erweiterung des Halses wegzulassen und den Hals selbst nur 4 *mm* weit, statt wie früher 7 *mm* zu machen. Ebenso wird unstreitig durch eine verticale Aufstellung des Apparates einer Diffusion des neugebildeten, condensirbaren Gases in die Messröhre noch sicherer begegnet als durch die bei dem Schwarz'schen Apparat nur mögliche schräge Stellung, und endlich lässt sich auch mit Hülfe von Dämpfen hochsiedender Flüssigkeiten viel sicherer eine gleichmässige Temperatur während der Dauer des Versuchs erzielen, als mit dem Verbrennungsofen.

Ein Zweifel kann demnach darüber gar nicht bestehen, dass die Schwarz'sche Methode der Ausführung keine Erhöhung der Genauigkeit erzielen lässt, im Gegentheil darin hinter der Meyer'schen eher zurücksteht. Sie scheint jedoch genügend genaue Resultate zu ergeben, um sie mit Nilson und Pettersson als »einen bequemen Ausweg« zu bezeichnen, »der sich jedem Chemiker darbietet, um mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln des Laboratoriums und ohne besonders dazu beschaffte Apparate*) Dampfdichtebestimmungen bei ziemlich hoher Temperatur auszuführen.«

Zu grösseren Versuchsreihen wird man wohl stets die Meyer'sche Form des Apparates wählen.

Ueber Thermometer. In dieser Zeitschrift **20**, 539 und **22**, 67 habe ich die Arbeiten von Crafts ausführlich besprochen und die von Pernet, welche damit im wesentlichen völlig im Einklang stehen, kürzer angeführt.

J. M. Crafts**) hat nun seine Arbeiten weiter fortgesetzt und in mehreren Abhandlungen veröffentlicht und M. Thiesen***) hat über die Arbeiten von Pernet eingehendere Mittheilungen gemacht.

---

*) Wozu namentlich bei höheren Temperaturen der Perrot'sche Ofen zu rechnen ist.

) Comptes rendus **95, 836 und 910. — Bulletin de la société chimique de Paris **39**, 169 und 277. — American chemical Journal **5**, No. 5.

***) Zeitschrift f. Instrumentenkunde **3**, 41.

Von diesen letzteren will ich zunächst hier noch Folgendes erwähnen. Zur Bestimmung des Nullpunktes verfuhr Pernet so, dass er ein Reagensgläschen, in welches ein Glasröhrchen von der Form des Thermometergefässes gesteckt war, mit destillirtem Wasser füllte und dieses dann zum Gefrieren brachte. Nun wurde das innere Röhrchen entfernt, in die Höhlung destillirtes Wasser von 0° gegossen und das Thermometergefäss in dieses Wasser gesteckt. Das Reagensglas wurde durch Umwinden mit etwas Stanniol an das Thermometer befestigt und nun der ganze untere Theil des Thermometers sammt dem Reagensglas in einen grossen mit geschabtem, mit destillirtem Wasser ausgewaschenem Eis gefüllten Trichter eingesetzt, so dass die ganze Quecksilbersäule von Eis umgeben war. Nur an der vorderen Seite war zum Ablesen eine kleine Stelle frei gelassen. Bezüglich des Druckes bemerkt der Verfasser, dass die geringen Schwankungen des Luftdruckes auf den Schmelzpunkt des Eises selbst nur einen verschwindend kleinen Einfluss ausüben, dass dagegen die Thermometerangaben etwas alterirt werden, wenn der Druck im Innern des Thermometers ein etwas anderer ist, als aussen. Für ganz feine Messungen ist deshalb eine Correctur anzubringen, bezüglich derer ich auf das Original verweisen muss.*)

Wie bereits früher besprochen, rückt in Folge des allmählichen Verschwindens der Spannungen, die nach dem Erhitzen bei der Anfertigung des Thermometers zurückbleiben, der Nullpunkt in die Höhe und wird bei jedesmaligem Erhitzen wieder temporär herabgedrückt, um allmählich wieder auf seinen alten Werth hinaufzurücken. Schwankungen derselben Art, aber in anderem Maasse, erleidet auch der Siedepunkt und damit ist auch der Fundamentalabstand der beiden Fixpunkte, aus dem die Grösse eines Grades abgeleitet werden soll, ebenfalls verschieden. Um nun hierfür doch einen immer wieder aufzufindenden constanten Werth zu haben, den man den Messungen mit dem Thermometer wirklich zu Grund legen kann, empfiehlt der Verfasser die Differenz der Fixpunkte als die richtigste anzunehmen, welche man erhält, wenn beide Punkte am Ende einer Reihe von abwechselnden Bestimmungen des Siedepunktes und des Gefrierpunktes einen constanten (tiefsten) Stand erreicht haben. Es ist zu bemerken, dass dabei immer die Siedepunkts bestimmung der des Eispunktes vorausgehen muss, und dass vor der eigentlichen Bestimmung des Siedepunktes das Thermometer jedesmal längere Zeit auf 100° erhitzt werden soll.

*) Vergl. auch unten p. 528.

Bei der Ausführung einer exacten Temperaturbestimmung ist es nöthig, nach dem Ablesen der Thermometerangabe bei der zu messenden Temperatur, jedesmal auch eine Nullpunktsbestimmung vorzunehmen. Die so gefundene Differenz der directen Temperaturablesung und des für dieselbe gültigen Nullpunktes ist zu beziehen auf die Gradeinheit, wie sie sich aus der oben angegebenen richtigen Fundamentaldistanz von 0° und 100° ergibt.

Crafts weist zunächst darauf hin, dass für feine Messungen ein nachträgliches Calibriren der Thermometerröhre erforderlich ist und empfiehlt bei Luft enthaltenden bis zu 360° gehenden Thermometern folgendes Verfahren, welches jedoch bedingt, dass am oberen Ende eine Erweiterung der Thermometerröhre angebracht ist, die mindestens eine Capacität von $^1/_{10}$ des Thermometergefässes hat.

Man erhitzt die Kugel des Thermometers bis ein Theil des Quecksilbers in die obere Erweiterung destillirt ist und bringt dann durch einen Stoss einen etwa 20—30° betragenden Quecksilberfaden in die Thermometerröhre, der dann von der eigentlichen Hauptmenge des Quecksilbers durch eine Luftschicht getrennt ist. Beim Ausdehnen und Zusammenziehen des in dem Thermometergefäss befindlichen Quecksilbers muss sich auch dieser abgetrennte Faden in dem Thermometerrohr hin und her bewegen. Man benutzt dies als ein bequemes Mittel um den Quecksilberfaden an eine beliebige Stelle des Rohres zu bringen. Will man dann dort seine Länge messen, so muss man so lange die Temperatur des Thermometergefässes constant halten, was genügend erreicht wird, wenn man dasselbe in ein durch eine Lampe von gleichbleibender Grösse erhitztes Metallrohr einschiebt.

Bezüglich der Aenderung der Fixpunkte verweise ich auf meine früheren Referate und bemerke nur, dass das von Crafts empfohlene längere Erhitzen auf höhere Temperaturen und eine darauf folgende allmähliche Abkühlung bei neuen Thermometern denselben Einfluss ausübt, wie ein längerer Gebrauch, d. h. dass die von der Herstellung herrührenden Spannungen des Glases verschwinden und dass der Ausdehnungscoëfficient des Glases (der die Entfernung des Nullpunktes und Siedepunktes und demnach die Grösse des Grades bedingt) sich durch Erhitzen auf niedrigere Temperaturen nicht mehr ändert.

Erhitzt man ein derartiges Thermometer einige Zeit auf eine beliebige Temperatur, so tritt jedesmal bei rascher Abkühlung eine gewisse,

nun aber sich für dieselbe Temperatur gleichbleibende Depression des Nullpunktes ein, die es bei sehr genauen Messungen erforderlich macht, nach jeder Temperaturbestimmung den Nullpunkt wiederum zu bestimmen. Es ist hierbei von Wichtigkeit, dass man die Abkühlung des Thermometers immer in derselben Weise herbeiführt, indem man entweder immer das Thermometer sich an der Luft bis auf gewöhnliche Temperatur abkühlen lässt, oder immer das Thermometer der Reihe nach plötzlich in Bäder von immer niedrigeren Temperaturen eintaucht. Sowohl aus den Arbeiten von Pernet, wie aus denen von Crafts ergibt sich als allein richtig für genaue Messungen bei jeder Temperaturbestimmung eine Nullpunktsbestimmung auszuführen, und zwar nach dem Erhitzen auf die zu messende Temperatur.

Ueber die Reduction der Angaben der Quecksilberthermometer auf das Wasserstoffthermometer hat Crafts eine ganze Reihe von Versuchen angestellt und die Resultate derselben mit den noch gegenwärtig immer benutzten Angaben von Regnault verglichen. Regnault hat aus seinen Versuchen zwei Correctionstabellen aufgestellt, von denen die eine zur Reduction der Angaben der Thermometer aus bleihaltigem Krystallglas, die andern zur Reduction der Angaben von aus gewöhnlichem Glase gefertigten Thermometern dienen soll.

Crafts macht darauf aufmerksam, dass die gegenwärtig zur Herstellung von Thermometerröhren benutzten Glassorten in ihrer Zusammensetzung ganz wesentlich von denen abweichen, aus welchen die von Regnault untersuchten Thermometer hergestellt waren. Es erklären sich so einerseits die Abweichungen zwischen den Resultaten beider Forscher und andererseits zeigt sich eben hieraus, dass die Regnault'schen Zahlen jetzt nicht mehr anwendbar sind.

Besonders hervorzuheben ist, dass Crafts zwischen dem jetzt gebräuchlichen Krystallglas mit etwa 18 % Bleioxyd und dem deutschen Natronglas keinen irgend erheblichen Unterschied fand, so dass er nur eine Correctionstabelle aufstellt, die für beide Glasarten gültig ist und das Mittel aus Versuchen mit 15 Thermometern darstellt. Obwohl jedes Thermometer seinen eigenen Gang hat und deshalb jedes einzelne eigentlich mit dem Gasthermometer verglichen werden müsste, so kann man sich doch in den meisten Fällen der Tabelle bedienen, indem im höchsten Falle der Fehler bei 200° 0,3, bei 300° 0,5 und bei 330° 0,8 betragen kann.

Ich lasse nun die Tabelle zusammen mit den beiden von Regnault angegebenen folgen und zwar enthält die Columne A die Correctionswerthe, welche Regnault für aus (34 % Bleioxyd enthaltendem) Krystallglas hergestellte Thermometer angegeben hat, die Columne B die Regnault'schen Werthe für Thermometer aus Natronglas und die Columne C die von Crafts neu ermittelten Werthe.

	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220
A	− 0,05	− 0,12	− 0,20	− 0,29	− 0,40	− 0,52	− 0,65	− 0,80	− 1,01	− 1,25	− 1,53	− 1,82
B	+ 0,02	+ 0,05	+ 0,09	+ 0,15	+ 0,20	+ 0,26	+ 0,32	+ 0,37	+ 0,35	+ 0,30	+ 0,25	+ 0,20
C	+ 0,02	+ 0,04	+ 0,09	+ 0,16	+ 0,25	+ 0,33	+ 0,35	+ 0,34	+ 0,32	+ 0,27	+ 0,18	+ 0,08

	230	240	250	260	270	280	290	300	310	320	330
A	− 2,16	− 2,55	− 3,00	− 3,44	− 3,90	− 4,48	− 5,10	− 5,72	− 6,45	− 7,25	− 8,22
B	+ 0,15	+ 0,10	− 0,05	− 0,20	− 0,38	− 0,52	− 0,80	− 1,08	− 1,43	− 1,80	− 2,40
C	− 0,02	− 0,14	− 0,26	− 0,39	− 0,50	− 0,63	− 0,88	− 1,21	− 1,60	− 2,03	− 2,48

Für die Thermometer mit abgekürzter Scala empfiehlt Crafts die der Eintheilung zu Grunde zu legenden Fixpunkte nicht durch Erhitzen neben einem anderen Thermometer im Oelbade zu bestimmen, sondern durch den Siedepunkt reiner Substanzen. Von den verschiedenen in dieser Hinsicht untersuchten Körpern eignen sich nur das Naphtalin (Siedepunkt 218) und das Benzophenon (Siedepunkt 306), die leicht in einer solchen Reinheit erhalten werden können, dass der Siedepunkt gleich bleibt.

Es ist dies der Fall, wenn die Körper so weit gereinigt sind, dass der Schmelzpunkt für Naphtalin zwischen 79,6° und 79,9° und für Benzophenon zwischen 47,7° und 48° liegt.

Crafts hat für solches Naphtalin und Benzophenon die Siedepunkte für verschiedenen Druck mit dem Wasserstoffthermometer be-

stimmt und in Tabellen zusammengestellt, bezüglich deren ich auf das Original verweisen muss.

Wenn man die Angaben eines Quecksilberthermometers, dessen Eintheilung mit Hülfe der Siedepunkte dieser Körper gemacht worden ist, auf das Wasserstoffthermometer reduciren will, so kann man dazu die oben angeführte Tabelle nicht benutzen. Crafts hat für diesen Fall andere Correctionswerthe ermittelt, die ich hier folgen lasse.

Correctionen, die zu den abgelesenen Graden des Quecksilberthermometers zugezählt, oder, wenn sie mit — bezeichnet sind, davon abgezogen werden müssen

A. wenn die Scala durch Ermittelung der Punkte 100 und 218 festgestellt ist.

100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	218	220	230
0,00	+ 0,01	+ 0,02	+ 0,07	+ 0,13	+ 0,21	+ 0,28	+ 0,29	+ 0,28	+ 0,25	+ 0,19	+ 0,09	0,00	— 0,02	— 0,12

B. wenn die Punkte 218 und 306 zur Anfertigung der Scala bestimmt wurden.

210	218	220	230	240	250	260	270	280	290	300	306	310	320
— 0,06	0,00	+ 0,02	+ 0,09	+ 0,15	+ 0,21	+ 0,26	+ 0,33	+ 0,37	+ 0,30	+ 0,15	0,00	— 0,06	— 0,31

Die Correcturen sind, wie man sieht, viel geringer, als die oben angeführten für Scalen, die auf der Bestimmung von 0° und 100° basirt sind, bei denselben Temperaturgraden. Für den Fall, dass man derartige Thermometer mit begrenzter Scala eintheilt auf Grund der Bestimmung von Fixpunkten, die nur je 50° auseinander liegen, kann man nach des Verfassers Ansicht derartige Correcturen ganz entbehren.

Auch bei diesen Thermometern ist es zweckmässig, so wie man sonst den Nullpunkt stets controlirt, den niedrigsten Fixpunkt jedesmal wieder zu bestimmen und zwar nach dem Erhitzen auf die höhere Temperatur.

Bei allen Siedepunktsbestimmungen ist bei ganz feinen Messungen und namentlich bei feinen Thermometern, deren Gang man in einer

längeren Versuchsreihe studiren will, die directe Einwirkung der Dämpfe auf das Thermometergefäss zu vermeiden, was sehr leicht dadurch gelingt, dass man das Thermometergefäss in ein enges, unten geschlossenes Röhrchen aus ganz dünnem Blech einschiebt. Ein Umgeben des ganzen unteren Thermometertheiles mit einer solchen Metallhülse, die oben mit der Atmosphäre in Berührung ist, bietet, namentlich auch bei Siedepunktsbestimmungen bei vermindertem Druck, den Vortheil, dass die Verschiedenheit des im Innern des Thermometers und aussen herrschenden Druckes eine viel geringere ist und somit eine Correctur für den Einfluss des Druckes auf den Thermometerstand unterbleiben kann.

Die Differenz des äusseren Druckes gegenüber dem inneren Druck im Thermometer muss ja einen gewissen Einfluss ausüben, indem das Thermometergefäss etwas ausgedehnt oder zusammengedrückt wird. Für eine Atmosphäre Druckdifferenz beträgt die Grösse nach Mills etwa 0,2°, doch ist sie so sehr von der Dicke des Glases, von der Form des Quecksilbergefässes etc. abhängig, dass sie eventuell für jedes Instrument besonders bestimmt werden muss.

Die gewöhnlichen Schwankungen des Luftdruckes können, wie man sieht, eine irgend erhebliche Aenderung der Thermometerangaben nicht herbeiführen, dagegen ist es bei Destillationen im luftverdünnten Raum nöthig, dass man die Compressibilität des Thermometergefässes kennt. Crafts macht darauf aufmerksam, dass man diese Grösse annähernd leicht durch Bestimmung derselben Temperatur mit einem Thermometer in horizontaler und dann in verticaler Lage ermitteln kann. Die Differenz des Thermometerstandes bei diesen beiden Bestimmungen ist nämlich hervorgerufen durch den bei der verticalen Stellung wirkenden Druck der in der Röhre befindlichen Quecksilbersäule auf das Thermometergefäss. Dieser Einfluss ist ein um so grösserer, je länger das Thermometer, je länger also bei einer gewissen Temperatur die Quecksilbersäule ist.

Bezüglich der Angaben, die Crafts über die Verflüchtigung des Quecksilbers im Inneren des Thermometers, über den Grad der Reinheit des Quecksilbers und über die Bildung von Luftblasen in der Quecksilbersäule macht, und über den Einfluss, den diese Umstände auf die Genauigkeit der Temperaturbestimmung ausüben, verweise ich auf das Original.

Schliesslich fügt der Verfasser noch einige Bemerkungen über die Art der Bestimmung des Siedepunktes und des Schmelzpunktes bei.

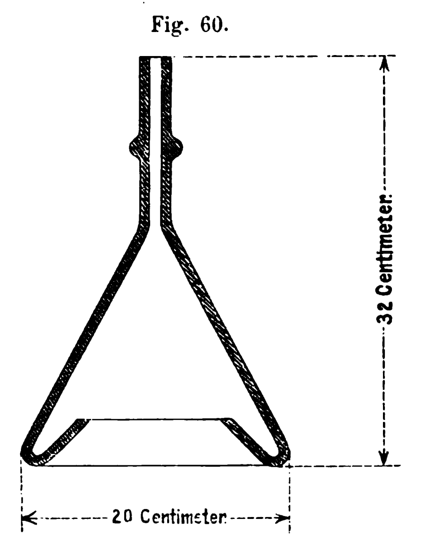
Danach ist die eigentliche Siedetemperatur erst dann erreicht, wenn die ganze Quecksilbersäule mindestens 5—10 Minuten von den Dämpfen ganz umgeben ist; denn erstens erfordert die Erwärmung des Glases eine gewisse Zeit, und dann wird durch die an dem oberen Theil des Thermometers anfangs verdichtete Flüssigkeit, wenn sie bis zur Kugel herabfliesst, auch diese wiederum abgekühlt.

Hinsichtlich des Schmelzpunktes hält Crafts es für das theoretisch richtigste, das Thermometergefäss in die geschmolzene Masse des Körpers einzusenken und die Erstarrungstemperatur zu beobachten.

Wendet man die gewöhnlich übliche Art mit Hülfe eines Capillarröhrchens an, so ist die Erhitzung durch directes Eintauchen des Thermometers und Schmelzpunktsröhrchens in ein Schwefelsäure- oder Paraffinbad der Methode vorzuziehen, bei welcher Thermometer und Röhrchen zusammen in einem Reagensglase in ein Schwefelsäure- oder Paraffinbad getaucht werden, weil im letzteren Falle die Erhitzung eine weniger gleichmässige ist und das Thermometer viel weniger rasch die Temperaturzunahme anzeigt.

Zum Bedecken von Schalen, in welchen Flüssigkeiten verdampft werden, benutzt Victor Meyer*) Trichter mit nach innen umgebogenem Rande von der in Fig. 60 abgebildeten Form. Das condensirte Wasser sammelt sich in der Rinne des Trichters und wird von Zeit zu Zeit entleert, es ist dies aber nur verhältnissmässig selten nöthig, da die Rinne etwa 100 *cc* fasst.

Fig. 60.



Der Trichter wird mit Hülfe eines Stativs, das ihn oben festklemmt, frei über der Schale aufgehängt.

Verschiedene Gasbrennerconstructionen sind in neuerer Zeit angegeben worden und finden sich in einem gemeinsamen Artikel von

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 3000.

Ferd. Fischer in Dingler's polytechnischem Journal besprochen.*) Da die Vorschläge meist nur in der Anordnung und den Dimensionen der einzelnen Theile von den schon bekannten Arten der Gasbrenner Unterschiede aufweisen, so begnüge ich mich damit, die Autoren, von denen sie herrühren, anzuführen. Es sind dies:

W. M. Jackson, Schulz und Sackur, W. H. Mielck, J. Cougnet, G. Wobbe, A. H. Hearington und J. Adams.

Eine Controlbeobachtungsröhre für Polarisationsinstrumente haben F. Schmidt und Hänsch**) angegeben.

Dieselbe hat zunächst den Zweck, die Procentscalen der Polarisationsinstrumente in einfacher Weise zu controliren, ohne dass man für jeden zu controlirenden Punkt eine neue Lösung von bekanntem Gehalt herstellen muss.

Die Controlröhre lässt nämlich eine Veränderung der Länge der Beobachtungsschicht zu und da sich nun die Angabe der für eine bestimmte Länge geltenden Procentscala bei einer und derselben Lösung proportional der Länge ändert, so kann man mit einer in verschieden langer Schicht angewandten Lösung die Scala in ihren verschiedenen Theilen controliren. Man hat dabei den Vortheil, dass man bei der nur einmal nöthigen Herstellung der Lösung viel grössere Sorgfalt auf genaue Erzielung des richtigen Gehaltes verwenden kann.

Sollen Scalentheile controlirt werden, deren Einstellung ein stärkeres Verlängern oder Verkürzen des Beobachtungsrohres erfordern würde, als es die Construction zulässt, so muss eine neue Lösung hergestellt werden, doch kann deren Gehalt mit Hülfe des schon controlirten Theiles der Scala ermittelt werden.

Die Veränderung der Länge der Flüssigkeitsschicht wird dadurch bewirkt, dass das Rohr sich teleskopartig ausziehen und zusammenschieben lässt. Von den beiden die Flüssigkeit begrenzenden Glasplatten ist die eine an dem festen, die andere an dem verschiebbaren Theile des Rohres angebracht. Dieser letztere schliesst vollkommen dicht und es muss deshalb, wenn er in den festen Theil hineingeschoben wird, der Flüssigkeit ein Ausweg geboten sein. Zu diesem Zwecke ist auf dem festen Stücke des Rohres ein Trichter angebracht, in dem sich die Flüssigkeit ansammeln und aus dem sie beim Verlängern des Rohres

*) Dingler's polytechn. Journal **249**, 374.

) Zeitschrift für Instrumentenkunde **4, 169.

nachfliessen kann. Die Bewegung geschieht vermittelst eines Zahnrades und einer gezahnten Stange. An einer mit Nonius versehenen Theilung kann man die jeweilige Entfernung der beiden Glasabschlussplatten bis auf $^1/_{10}$ *mm* genau ablesen.

Die Röhre kann auch bequem dazu dienen, um die Lösung eines minderwerthigen Zuckers auf die 100 % entsprechende Drehung einzustellen nach der von Scheibler*) angegebenen Controlmethode. Statt dass man dort eine entsprechende Menge Zucker mehr abwägt, als das Normalgewicht, hat man hier nur nöthig, die Röhre entsprechend zu verlängern.

Gibt z. B. die mit dem Normalgewicht hergestellte Lösung bei 200 *mm* langer Beobachtungsschicht 99,4 %, so würde sie eine Drehung von 100 % zeigen bei $\frac{200 \cdot 100}{99,4} = 201,2$ *mm* langer Schicht.

Ein Bad für constante niedrige Temperaturen, das W. W. J. Nicol**) angegeben hat, besteht aus einem parallelepipedischen, mit Wasser gefüllten Kasten, in welchem sich ein auf bekanntem Princip beruhender Thermoregulator befindet. Das Wasser wird durch einen Luftstrom, der aus kleinen Oeffnungen einer auf dem Boden des Bades liegenden Röhre entweicht, fortwährend in gelinder Bewegung erhalten und so gleichmässig gemischt.

Die Erwärmung wird dadurch bewirkt, dass am Boden des Gefässes ein Rohr hinläuft, durch welches ein Wasserstrom hindurchgeht. Diese Röhre ist ausserhalb des Kastens an einer Stelle spiralförmig gewunden und wird dort mit einem Bunsen'schen Brenner erhitzt. Auf diese Weise erhält auch das durchströmende Wasser, ehe es in den Kasten gelangt, eine erhöhte Temperatur.

Einen Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten etc. nach dem von J. Löwe***) angegebenen Princip beschreibt H. Krüss†). Da sich der Apparat nur in Aeusserlichkeiten der Anordnung von dem ursprünglichen Löwe'schen unterscheidet, so kann ich ihn hier nur erwähnen.

Zur Entwicklung von Gasen benutzt J. R. Duggan††) einen Kolben, in den mittelst eines doppelt durchbohrten Stopfens eine Gas-

*) Zeitschrift des Vereins für Zuckerindustrie 1870 p. 223.
) Phil. Mag. 1883 p. 339. — Zeitschr. für Instrumentenkunde **3, 326.
***) Diese Zeitschrift **11**, 211.
†) Zeitschrift für Instrumentenkunde **4**, 33.
††) American Chemical Journal **5**, 143

ableitungsröhre und ein Trichterrohr mit einem seitlichen Ansatzrohre eingeführt sind. Dieses seitliche Ansatzrohr ist erst etwas nach oben, dann nach unten gerichtet und dient dazu, wenn durch theilweises oder völliges Verschliessen des Gasausströmungsrohres der Gasstrom vermindert oder ganz abgestellt wird, die Säure in ein untergestelltes Becherglas ausfliessen zu lassen. Will man den Gasstrom aufs Neue in Gang setzen, so giesst man, wenn sie noch nicht ganz verbraucht ist, dieselbe Flüssigkeit durch das Trichterrohr wieder ein. Der Apparat bietet den Vortheil, dass unter keinen Umständen nachträglich von selbst eine Gasentwicklung und somit ein Säureverbrauch eintreten kann. Dagegen gewährt er der Luft freien Zutritt in den Entwicklungskolben, wodurch bei jedesmaliger Neuentwicklung am Anfang mit Luft gemengtes Gas erhalten wird. Auch ist speciell für die Schwefelwasserstoffentwicklung die Berührung der Luft mit dem feuchten Schwefeleisen sehr nachtheilig. *)

Ueber die alkalische Reaction des Glases haben U. Kreusler und O. Henzold**) Mittheilungen gemacht, aus denen hervorgeht, dass unter Umständen erhebliche Fehler und Täuschungen bei Analysen durch die bei manchen Glassorten sehr beträchtliche Löslichkeit alkalisch reagirender Körper veranlasst werden können.

Die Verfasser wurden auf den Gegenstand aufmerksam bei Versuchen, die sie zur Prüfung der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungsmethode***) mit reinen Substanzen von bekanntem Ammoniakgehalt ausführten, und bei denen sich Differenzen ergaben, die sich auf keine andere Weise erklären liessen, als dass der heisse Wasserdampf aus dem Glas alkalische Bestandtheile gelöst habe.

Ein Destillationsversuch in einem aus gewöhnlichem Glas zusammengesetzten Apparate mit reinem Wasser ergab denn auch ein deutlich alkalisch reagirendes Destillat. Ein Versuch mit einem aus böhmischem Glase zusammengesetzten Apparate ergab dagegen ein neutrales Destillat.

Die Verfasser untersuchten nun verschiedene Glassorten auf ihr Verhalten zu heissem Wasser, respective zu Wasserdampf, indem sie lange Röhren von etwa 1—2 *cm* Weite auf kleine Kölbchen aus böh-

*) Vergl. R. de Luanco diese Zeitschrift **22**, 554.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17, 34; von den Verfassern eingesandt.

***) Diese Zeitschrift **22**, 366.

mischem Glas (von der Sorte, die als. kaum angreifbar erkannt worden war) aufsetzten und in den Kölbchen längere Zeit Wasser zum Sieden erhitzten. Da die Dämpfe sich immer wieder condensirten und zurückflossen, so erhielt man eine relativ concentrirte Lösung, deren alkalimetrischer Werth durch Titriren bestimmt wurde.

Ich gebe im Folgenden diese Versuche der Verfasser mit deren eigenen Worten wieder und bemerke, dass das Ergebniss der Titrirung einerseits in Stickstoffwerth,*) andererseits als Aetzkali ausgedrückt ist. Im Anschluss an diese quantitativen Versuche folgen dann, ebenfalls mit den Worten der Verfasser, einige qualitative Versuche, die zu einer orientirenden Probe, ob eine Glassorte eine starke oder schwache alkalische Reaction ergibt, sehr geeignet sind.

»1) Leicht schmelzbares Thüringer Glas vom Charakter der gewöhnlichen Biegeröhren, Reagirgläser, Büretten, vor der Lampe gefertigter Apparate u. s. w. Eine wohlgereinigte Röhre von 129 *cm* Länge und 1,8 *cm* lichter Weite, mithin 324 *qcm* innerer Wandfläche, lieferte bei 5 successive mit neuen Wassermengen wiederholten Operationen Lösungen, deren alkalimetrischer Effect gleichkam:

nach 2stündigem Kochen:	15,5 *mg*	Stickstoff	oder	62,0 *mg*	Aetzkali
« weiteren 3 Stunden:	9,0 «	«	«	36,0 «	«
« « 3 «	8,3 «	«	«	33,2 «	«
« « 3 **) «	5,2 «	«	«	20,8 «	«
« « 3 «	5,2 «	«	«	20,8 «	«
In zusammen 14 Stunden:	43,2 *mg*	Stickstoff	oder	172,8 *mg*	Aetzkali.

2) Thüringer Glas, etwas minder leichtflüssig (für längeres Erhitzen fordernde Glasbläserarbeiten, als Hähne und dergl. bevorzugt). Die 159 *cm* lange, 1 *cm* weite, daher 499 *qcm* innerer Wandfläche messende Röhre ergab eine Lösung entsprechend:

nach den ersten 3 Stunden:	4,8 *mg*	Stickstoff	oder	19,2 *mg*	Aetzkali
« weiteren 3 «	3,8 «	«	«	15,2 «	«
« « 3 **) «	3,1 «	«	«	12,4 «	«
« « 3 «	2,8 «	«	«	11,2 «	«
nach zusammen 12 Stunden:	14,5 *mg*	Stickstoff	oder	58,0 *mg*	Aetzkali.

*) Da die benutzten Titerflüssigkeiten solche waren, die zur Stickstoffbestimmung gestellt waren, so ist dieser Ausdruck der unmittelbarste.

**) Die Röhre war zwischendurch 14 Tage lang, vertical hängend und vor äusseren Einflüssen geschützt, sich selbst überlassen geblieben.

3) Verbrennungsrohr von böhmischem Glas, höchst strengflüssig. Länge 200 *cm*, Weite 1,8 *cm*, innere Wandfläche mithin 1130 *qcm*. Alkalische Wirkung entsprechend:

nach den ersten 3 Stunden:	1,04 *mg*	Stickstoff	oder	4,16 *mg*	Aetzkali
« weiteren 3 «	1,04 «	«	«	4,16 «	«
« « 3 *) «	1,04 «	«	«	4,16 «	«
« « 3 «	1,04 «	«	«	4,16 «	«
nach zusammen 12 Stunden:	4,16 *mg*	Stickstoff	oder	16,64 *mg*	Aetzkali.

4) Böhmisches, sog. Einschmelzrohr von ziemlich leichtflüssigem Glas. Länge 296 *cm*, Weite 1,5 *cm*, innere Wandfläche 1394 *qcm*.

Nach den ersten 3 Stunden:	1,97 *mg*	Stickstoff	oder	7,88 *mg*	Aetzkali
« weiteren 3 «	2,14 «	«	«	8,56 «	«
« « 3 «	1,97 «	«	«	7,88 «	«
nach zusammen 9 Stunden:	6,08 *mg*	Stickstoff	oder	24,32 *mg*	Aetzkali.

Es bestätigen diese Zahlen zunächst, dass das Material der in unseren Laboratorien gegenwärtig zumeist in Anwendung kommenden Röhren, Reagirgläser u. s. w. den Angriffen siedenden Wassers, beziehungsweise von Wasserdämpfen in einem sehr hohen, man möchte sagen erschreckenden Grad unterliegt. Entsprechend den Erfahrungen Emmerling's **) zeigt sich auch hier zwar eine allmähliche Abnahme der Wirkung, allein diese bleibt auch nach längerer Zeit, respective bei wiederholt gebrauchtem Geräth, noch hinreichend stark, um zu ernsten Bedenken Anlass zu geben. — Des strengeren Vergleiches wegen haben wir die Ergebnisse unserer in der Grösse sehr ungleichen Röhren auf gleiche Angriffsflächen sowie gleiche Zeitdauer reducirt; letzteres in doppelter Weise, je nachdem man nur dem Einflusse der ersten 2—3 Stunden oder aber der gesammten Dauer der Einwirkung Rechnung zu tragen geneigt wäre.

Es beziffert sich hiernach der alkalimetrische Werth der innerhalb 1 Stunde von gleicher Fläche — 1000 *qcm* — in Lösung übergeführten Glasbestandtheile, ausgedrückt als »Stickstoff« wie folgt:

*) Die Röhre war zwischendurch 14 Tage lang, vertical hängend und vor äusseren Einflüssen geschützt, sich selbst überlassen geblieben.

) Ann. Chem. Pharm. **150, 257.

	Nach Maassgabe der ersten 2—3 Stunden	Nach Maassgabe der gesammten Versuchsdauer
	mg	*mg*
Glassorte No. 1	24,0	9,5
« No. 2	3,2	2,4
« No. 3	0,3	0,3
« No. 4	0,5	0,5

Im Gegensatz zu den unerfreulichen Eigenschaften der Glassorte 1 und dem immerhin bedenklichen Verhalten von No. 2 bethätigen demnach die böhmischen Gläser auch hier ihre vielfach erprobte Widerstandskraft.*) Interessant ist, dass das leicht schmelzbare Material No. 4 dem äusserst strengflüssigen Glas der Verbrennungsröhre keineswegs sonderlich nachsteht. In Ermangelung von Analysen mag dabei nur bemerkt sein, dass beide letztgenannten Glassorten vor dem Spectroskop sich als unzweideutige Kaligläser documentirten.

Zum Schlusse sei noch gestattet, einige qualitative Versuche kurz anzudeuten, mittelst deren sich Jedermann von der Richtigkeit des Gesagten, beziehungsweise von dem Charakter einer gegebenen Glassorte sofort überzeugen kann.

a) Man halte die Mündung der zu prüfenden Röhren, Reagirgläser, Kochflaschen u. s. w. so über einen beliebigen Dampfstrahl, dass das im Innern sich condensirende Wasser frei abtropfen kann. Wo nicht im ersten Moment, so doch sobald das Glas sich einigermaassen erwärmt hat, werden diese Tropfen das rohest bereitete Lackmuspapier, desgleichen Curcuma u. s. w. intensiv färben. Wenigstens darf versichert werden, dass dieser Erfolg bei keiner der zur Zeit uns erreichbaren Glassorten, bei keiner Art von Gefäss ausblieb, — mit alleiniger Ausnahme des Glases böhmischer Herkunft. Am intensivsten pflegt sich die Reaction bei den gemeinhin gebräuchlichen (und tagtäglich zum Kochen gebrauchten!) Reagircylindern einzustellen, und wir stehen nicht an zu vermuthen, dass diese scheinbar so harmlosen Geräthe manche recht gröbliche Täuschung dürften zu verantworten haben.

b) Erhitzt man in einem Probirrohr nicht gar zu unbillig stark aber deutlich geröthete Lackmustinctur zum gelinden Sieden, so wird

*) Es muss noch daran erinnert werden, dass an obigen Zahlen das Kölbchen (ebenfalls von böhmischem Glas) mit einem nicht näher festgestellten Betrage participirt; ein Fehler, der für 1. und 2. ersichtlich ohne jede Bedeutung, die Werthe sub 3 und 4 aber relativ schon stärker belasten dürfte.

in längstens einigen Minuten dieselbe tief blau sein. (Der Einwurf, dass flüchtige Säuren hier mitsprechen könnten, lässt sich durch Controlversuche mit böhmischem Glase vermeiden. — Oder man erhitzt reines Wasser und vermischt erst nach dem Erkalten mit Lackmus.)

c) Man bringe in das frisch ausgespülte und noch von Wasser benetzte Gefäss ein Stück rothes Lackmuspapier, so dass es sich der Wandung anheftet, und stelle sodann das Ganze an einen warmen Ort, etwa auf die Platte des Wasserbades, schwach geheizten Zimmerofens oder dergleichen. Binnen einer halben Stunde und oft schon viel früher wird man das Papier tief gebläut finden. Bei Anwendung empfindlichen Lackmuspapiers und genügender Zeitdauer (24 Stunden z. B.) gelangt man meistens zu diesem Resultat auch ohne alles Erwärmen.

d) Werden, wie dies sehr häufig geschieht, mit Wasser gespülte Gefässe in der Wärme getrocknet, so vermögen sie nachher selbst kalten Flüssigkeiten, die man (in nicht übergrosser Menge) hineinbringt, eine sehr entschieden alkalische Reaction zu ertheilen. Bei gewissen Glassorten verräth sich übrigens die lösende Wirkung des Wassers schon durch die trübenden Flecken und Streifen, welche beim Eintrocknen der letzten Flüssigkeitsreste verbleiben.«

Ueber die Zersetzbarkeit des Jodkaliums hat Aug. Vogel*) Mittheilungen gemacht. Er beobachtete, dass beim Veraschen von Jod enthaltenden Meerschwämmen bei länger fortgesetzter Rothgluth das Jod völlig verschwand und suchte den Grund dafür in dem grossen Gehalt der Schwämme und somit auch der Asche an Kieselsäure. Durch directe Versuche überzeugte er sich nun, dass beim Glühen von reinem Jodkalium mit Kieselsäure Jod in grosser Menge ausgetrieben wurde. Ob bei genügender Steigerung der Temperatur die Zersetzung eine so vollständige ist, dass sich darauf eine Jodbestimmungsmethode (ähnlich der Salpetersäurebestimmung im Salpeter) gründen lässt, hat der Verfasser unentschieden gelassen.

Schliesslich theilt derselbe noch mit, dass auch beim Erhitzen des Jodkaliums für sich eine Zersetzung eintritt und Jod entweicht.

Bezüglich dieses letzten Punktes mache ich darauf aufmerksam, dass in dieser Zeitschrift **9**, 362 eine Abhandlung von Otto Pettersson

*) Sitzungsbericht der math.-phys. Classe d. k. b. Akademie der Wissenschaften zu München 1884 p. 5.

über das Trocknen des Jodkaliums enthalten ist, in welcher sich bereits dieselben Angaben finden, und in der darauf hingewiesen ist, dass man reines Jodkalium nicht höher als 180° erhitzen darf, ohne dass es sich verändert.

Zunächst nimmt es Sauerstoff auf und es bildet sich jodsaures Kali, beim Erhitzen bis zum Schmelzen entweicht Jod.

Zur Reinigung des Fluorammoniums empfehlen Peter T. Austen und Francis Wilber*) die zur Analyse erforderliche Quantität des Reagens' unmittelbar vor dem Gebrauch in einer Platinschale mit einer möglichst geringen Menge Wasser zu lösen und mit concentrirtem Ammoniak im Ueberschuss zu versetzen. Die Verunreinigungen scheiden sich dann in Form eines voluminösen Niederschlages ab, den man absitzen lässt.

Hierauf filtrirt man die Lösung durch ein mit Flusssäure ausgewaschenes Filter, das man an einem Ring aus starkem Platindraht aufhängt, direct in die Platinschale, in welcher man das Fluorammonium zur Anwendung bringen will.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Eine neue Methode zur qualitativen Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen theilt Emil Berglund**) mit. Dieselbe gründet sich darauf, dass die Schwefelverbindungen von Zinn, Antimon und Arsen beim Kochen mit Kupferoxyd in alkalischer Lösung entschwefelt und in die Sauerstoffverbindungen verwandelt werden. Bei dieser Reaction vollzieht sich gleichzeitig eine Oxydation in der Weise, dass die drei Elemente stets in ihre höchsten Oxydationsstufen übergeführt werden. Es bildet sich nämlich nicht Kupfersulfid, sondern Kupfersulfür. Man erhält daher, wenn man Zinnsulfür in Natronlauge oder Schwefelnatrium auflöst und mittelst Kupferoxyds entschwefelt, nicht Zinnoxydul, sondern Zinnsäure. Ganz in gleicher Weise wird Antimonsulfür in Anti-

*) American chem. Journ. **5**, 389. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 3059.

) Ber. d. deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **17, 95.

monsäure und Arsensulfür in Arsensäure verwandelt. Kocht man Schwefelnatrium mit Kupferoxyd, so nimmt das Kupfer nur einen Theil des vorhandenen Schwefels auf, während der Rest desselben, wie es scheint, zu Polythionsäuren oxydirt wird.

Das Kupferoxyd entschwefelt, je nach seiner Beschaffenheit, die gelösten Schwefelverbindungen verschieden rasch; in dichterem Zustande wirkt es langsamer wie in lockererem. Der Verfasser zieht trotzdem die dichteren Sorten Kupferoxyd vor, da sich bei der Reaction sonst ein zu voluminöser Bodensatz ergeben würde.

Geeignet ist ein mit kohlensaurem Natron *) gefälltes und bei 100—150 ° getrocknetes Kupferoxyd. In der geeignetsten Form kann man es aber aus dem Nitrat folgendermaassen darstellen: In einer ziemlich kleinen Porzellanschale verdunstet man die Nitratlösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand bis zur beginnenden Zersetzung, kühlt ab und pulverisirt. Das Pulver bringt man in eine möglichst kleine Porzellanschale und erhitzt **) auf einem Drahtnetz, unter fortwährendem Umrühren, bis alles Nitrat zersetzt ist. Das so gewonnene Oxyd wird in einem Achatmörser staubfein zerrieben.

Zum Zweck der Entschwefelung dürfen die Schwefelverbindungen von Zinn, Antimon und Arsen nicht in Natronlauge, sondern müssen in Schwefelnatrium gelöst werden; es hat sich nämlich ergeben, dass es in gewissen Fällen, besonders wenn Antimon und Arsen zugegen sind, mit Schwierigkeiten verknüpft ist, unter Anwendung von Natronlauge die Sulfide in Lösung überzuführen.

Die Entschwefelung bewirkt man folgendermaassen:

Die in Schwefelammonium gelösten und mit Salzsäure wieder ausgeschiedenen Sulfide werden gut ausgewaschen und von dem Filter mit nicht zu wenig Wasser in eine Porzellanschale gespritzt. Man erhitzt nun zum Kochen und fügt vorsichtig unter Umrühren und fortgesetztem, schwachem Kochen Schwefelnatrium ***) hinzu, bis man eine völlig klare Lösung erzielt oder sich überzeugt hat, dass der möglicher Weise verbleibende schwarzbraune Niederschlag Kupfersulfid ist, welches aus dem ursprünglichen Schwefelwasserstoff-Niederschlag in die Schwefelammoniumlösung mit übergegangen war.

---

*) Natronlauge gibt ein zu lockeres Product.

**) Die Hitze soll nicht grösser sein, als gerade nothwendig ist.

***) Ein beträchtlicher Ueberschuss an Schwefelnatrium ist zu vermeiden.

Ohne Rücksicht auf etwa vorhandenes ungelöstes Kupfersulfid setzt man jetzt Kupferoxyd zu und fährt fort, unter Umrühren zu kochen.

Ob die Entschwefelung eine vollständige ist, lässt sich äusserst leicht daran erkennen, dass bei gelungener Operation das Kupfersulfür als sehr schweres Pulver zu Boden sinkt und die überstehende Flüssigkeit farblos ist, während sie vorher gelb gefärbt war. Tritt nach 2 bis 3 Minuten langem Kochen diese Veränderung nicht ein, so muss mehr Kupferoxyd zugefügt werden; doch ist es besser, wenn man gleich von Anfang an Kupferoxyd in hinreichender Menge zusetzt.

Nachdem die Lösung in der eben beschriebenen Weise entschwefelt ist, wird dieselbe noch warm filtrirt. Im Filtrate finden sich Zinn, Antimon und Arsen als zinnsaures, antimonsaures und arsensaures Natron. Ist der Antimongehalt bedeutend, so gibt sich dessen Gegenwart schon beim Abkühlen des Filtrats durch Bildung eines weissen, körnigen Niederschlags zu erkennen. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit mit $^1/_3$—$^1/_4$ Volumen Alkohol vermischt, wodurch sich das antimonsaure Natron als äusserst feiner, weisser Niederschlag ausscheidet, den man nach einigem Stehen abfiltrirt. Das Filtrat geht anfangs fast stets trübe durch das Filter und muss daher gewöhnlich mehrmals aufgegossen werden. Das klare Filtrat wird gekocht, bis der Alkohol entwichen ist und dann mit einem Ueberschuss von Chlorammonium*) versetzt.

Findet sich Zinn in beträchtlicher Menge in der Lösung, so entsteht auf Zusatz von Salmiak ein milchweisser Niederschlag; entsteht auf Zusatz von Salmiak k e i n Niederschlag, so können höchstens ganz geringe S p u r e n von Zinn vorhanden sein. Enthält die Lösung neben Zinn Arsen, so wird dieses theilweise oder vollständig in der Form von $2\,SnO_2, AsO_5$ gefällt.

Ohne Rücksicht darauf, ob durch Salmiak ein Niederschlag entstand oder nicht, werden nun einige Tropfen Ammon zugesetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Bildet sich kein Niederschlag, so wird nur sehr wenig Schwefelwasserstoff zugeführt, anderenfalls wird damit fortgefahren bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, möglicherweise unter Zurücklassung von einigen unbedeutenden, durch-

*) Man verwendet zweckmässig eine concentrirte Chlorammoniumlösung um die Flüssigkeit nicht unnöthig zu verdünnen.

scheinenden Flocken von Kieselsäure und Thonerde.*) Zu der, wenn nöthig, filtrirten Flüssigkeit fügt man $^1/_3$ Volumen Ammon und dann Magnesiamixtur, worauf sich das Arsen als krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia ausscheidet.

Liess sich bis dahin die Gegenwart von Zinn nicht mit Sicherheit nachweisen, so wird nach Verlauf einer Stunde der Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei ein sogleich entstehender gelber Niederschlag das Vorhandensein von Zinn anzeigt; anderenfalls bildet sich nur ein schwacher, weisser Niederschlag von Schwefel.

Die von Berglund zur Trennung von Zinn und Arsen angewandte Methode stützt sich auf das früher von E. Lenssen**) angegebene Verfahren, nach welchem die Auflösung der Zinnsäure durch fertiges Schwefelammonium bewirkt wird.

Berglund zieht vor, die Zinnsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Flüssigkeit zu lösen, da auf diese Weise sich ein die Ausfällung der Arsensäure hindernder Ueberschuss von Schwefelammonium leichter vermeiden lasse, die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit vollständig farblos sei und weiter auf Zusatz von Salzsäure nur ein geringer Schwefelniederschlag entstehe, der die Erkennung des Zinns nicht verhindere.

Zur Trennung des Molybdäns vom Vanad hat Wolcott Gibbs***) gelegentlich seiner Untersuchungen der zusammengesetzten anorganischen Säuren Methoden mitgetheilt.

Das Vanad ist zunächst, im Falle es ganz oder theilweise als Vanadoxyd vorhanden sein sollte, in Vanadinsäure überzuführen; dies geschieht durch Erhitzen der concentrirten Lösung mit Salpetersäure. Molybdän und Vanad werden dann zusammen, nachdem die freie Säure durch kohlensaures Alkali fast vollständig neutralisirt ist, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und überschüssigem Quecksilberoxyd gefällt, wie dies der Verfasser zur Bestimmung des Wolframs†) vorgeschrieben hat.

*) Kieselsäure und Thonerde rühren vom Kochen der alkalischen Flüssigkeit in der Porzellanschale her. Ihre Menge ist jedoch so gering, dass sie sich nach zahlreichen Versuchen des Verfassers nie auf Zusatz von Salmiak ausscheiden, wenn sich nicht gleichzeitig Zinn vorfindet.

) Annal. d. Chem. u. Pharm. **114, 116. — Vergl. auch R. Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, p. 635.

***) American Chemical Journal **5**, 370.

†) American Chemical Journal **1**, 219. — Diese Zeitschrift **21**, 565.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet und bei Luftzutritt in einem Platintiegel erhitzt. Bei einiger Vorsicht verbrennt das Filter ohne dass sich Molybdän verflüchtigt. Gibbs fügt nun eine gewogene Menge von geschmolzenem und gepulvertem neutralem wolframsaurem Natron hinzu und erhitzt auf Rothgluth bis zu constantem Gewicht. Die Differenz zwischen dem so erhaltenen Gewicht und dem des angewandten wolframsauren Natrons entspricht der Summe der Molybdän- und Vanadinsäure.

Um das Vanad allein zu bestimmen, wird derselbe Versuch wiederholt, aber nach dem Verbrennen des Filters so lange bei vollem Luftzutritt und häufigem Umrühren des Niederschlags geglüht, bis alle Molybdänsäure sich verflüchtigt hat. Um dies vollständig zu erreichen, ist andauerndes Erhitzen zu starker Rothgluth erforderlich. Die Vanadinsäure ist nicht flüchtig und bleibt als orangebraune, geschmolzene Masse zurück, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; sie hat jedoch die unangenehme Eigenschaft, über den Rand des Tiegels zu kriechen. Bei dieser Methode ergibt sich das Molybdän aus der Differenz.

Gibbs hat weiter von der folgenden, zuerst von Berzelius angegebenen Methode Gebrauch gemacht, welche sich direct auf die vanadinmolybdänsauren Salze der Alkalien anwenden lässt. Er versetzt mit überschüssigem Ammon, kocht einige Minuten, fügt eine gesättigte Lösung von Chlorammonium in grossem Ueberschuss zu und dampft auf ein kleines Volumen ein. Die Lösung muss nun 24 Stunden stehen, nach welcher Zeit sich ein Niederschlag von metavanadinsaurem Ammon in farblosen Krystallen ausgeschieden hat. Diese Krystalle bringt man auf ein Asbestfilter, wäscht mit einer kalt gesättigten Lösung von Chlorammonium aus und kann dieselben durch vorsichtiges Glühen bei Luftzutritt in Vanadinsäure überführen. Der Verfasser zieht es jedoch vor, das vanadinsaure Ammon auf dem Filter in kochendem Wasser zu lösen, die Lösung nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff zu reduciren, und nach dem Filtriren mit Chamäleonlösung zu titriren. Der Titrationsmethode gibt der Verfasser aus dem Grunde den Vorzug, weil sich beim Glühen des metavanadinsauren Ammons leicht ein Gemenge von Vanadinsäure und Vanadoxyd bildet, welches nur schwierig wieder vollständig oxydirt werden kann. Obgleich die Fällung der Vanadinsäure durch Chlorammonium keine absolute ist, so bezeichnet doch der Verfasser die erzielten Resultate als zufriedenstellend.*)

*) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **10**, 223 und **17**, 481.

In einigen Fällen ist es rathsam beide Methoden zu combiniren. Nachdem Molybdän und Vanad mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd gefällt sind, verflüchtigt man durch Glühen die grösste Menge der Molybdänsäure, löst den Rückstand, welcher der Hauptsache nach aus Vanadinsäure besteht, in Ammoniak und fällt mit Chlorammonium wie oben beschrieben. Auch bei dieser Methode ergibt sich das Molybdän aus der Differenz.

In vanadin-molybdänsauren Salzen ist es unmöglich die Vanadinsäure durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure zu reduciren, ohne dass auch ein Theil der Molybdänsäure reducirt wird.

Dieser Schwierigkeit begegnet der Verfasser durch vorherigen Zusatz von Phosphorsäure in einer dem zu analysirenden Salze ungefähr gleichen Menge. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure kann dann die Reduction durch Kochen mit schwefliger Säure oder Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse Lösung vorgenommen werden.

Als weitere Methode zur Bestimmung der Vanadinsäure neben Molybdänsäure schlägt Gibbs vor, das Gemenge mit starker Salzsäure zu kochen, das in Freiheit gesetzte Chlor in Jodkaliumlösung zu leiten und mit unterschwefligsaurem Natron zu titriren. Der Verfasser hat diese Methode nicht praktisch erprobt, glaubt jedoch, dass sie gute Resultate liefern würde.

In Gegenwart von freier Salzsäure erfolgt die Reduction von Vanadinsäure leicht und vollständig durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul.

Charles A. French, Assistent von W. Gibbs, wandte daher diese Reaction zur Bestimmung der Vanadinsäure an. Die concentrirte Lösung der Vanadinsäure versetzt derselbe mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure und fügt eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon von bekanntem Gehalte bis nahe zur vollständigen Reduction der Vanadinsäure hinzu. Die Flüssigkeit wird nun zum Kochen erhitzt und mit Eisenoxydullösung zu Ende titrirt. Den Endpunkt bestimmt French mit einer sehr verdünnten Lösung von Ferridcyankalium. Das Verfahren lässt sich auch dahin abändern, dass man Eisenoxydullösung von bekanntem Gehalt im Ueberschuss zufügt und mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali zurücktitrirt.

Gibbs zieht diese Titrationsmethode der früher erwähnten mit

Chamäleonlösung vor, da sich bei der letzteren der Endpunkt nicht so leicht erkennen lässt.

Zur Trennung von Vanad und Wolfram theilt Wolcott Gibbs*) in seiner bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnten Arbeit, Untersuchungen der zusammengesetzten anorganischen Säuren, mehrere Methoden mit, und zwar lassen sich einige der von ihm zur Trennung von Vanad und Molybdän empfohlenen und vorstehend besprochenen Methoden mit unbedeutenden Abänderungen auch hier anwenden.

Liegen Vanad und Wolfram nicht in Form von vanadin-wolframsauren Salzen vor, sondern als einfache Salze, so lässt sich die Trennung leicht bewirken durch Fällung des Vanads als metavanadinsaures Ammon mittelst Chlorammoniums, unter Einhalten der bei der Trennung von Vanad und Molybdän angegebenen Bedingungen. Doch auch in dem Fall, dass beide Metalle in Form von vanadin-wolframsaurem Salz vorhanden sind, ist diese Methode anwendbar; nur muss die Verbindung zuvor mit überschüssigem Ammon erwärmt oder gekocht werden, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Es entsteht dann metavanadinsaures und wolframsaures Ammon, welche mit Chlorammonium getrennt werden können.

Zuweilen wird es sich empfehlen, statt des Ammons Kali- oder Natronlauge anzuwenden. Unter Umständen ist es auch vortheilhaft, die vanadin-wolframsauren Salze durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali in einem Platintiegel zu zersetzen. Der Verfasser kocht in diesem Fall die Schmelze mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium unter zeitweiligem Zusatz von zwei Tropfen Ammon, um die Lösung deutlich alkalisch zu halten, und bestimmt das metavanadinsaure Ammon wie beschrieben.

Bei Anwendung dieser Methoden muss man vollständig sicher sein, dass alles Vanad in Form von Vanadinsäure vorhanden ist; es ist daher stets rathsam vor der Zersetzung des vanadin-wolframsauren Salzes mittelst Ammons einige Tropfen Bromwasser zuzusetzen oder bei Anwendung der Schmelzmethode etwas Salpeter zuzufügen.

Eine einfache und genaue Bestimmung der Vanadinsäure neben Wolframsäure, die sich auch auf vanadin-wolframsaure Salze anwenden lässt, gründet der Verfasser auf die Eigenschaft der Vanadinsäure, beim

*) American Chemical Journal 5, 378.

Kochen mit starker Salzsäure Chlor zu entwickeln. Auf die Anwendbarkeit dieser Reaction zur Bestimmung des Vanads hat bereits F. Mohr*) hingewiesen. Das sich entwickelnde Chlor wird, wie gewöhnlich, in Jodkaliumlösung geleitet, und mit unterschwefligsaurem Natron das ausgeschiedene Jod ermittelt.

In einigen Fällen ist es auch möglich das Vanad neben Wolfram durch Titriren mit Chamäleonlösung zu bestimmen. Man fügt alsdann zu der Lösung beider Metalle Phosphorsäure und Schwefelsäure, reducirt das Vanad durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die kochende Lösung und titrirt mit Chamäleon.

Schliesslich weist der Verfasser noch auf die Titrirmethode mit Eisenoxydullösung hin, die genau wie bei der Bestimmung des Vanads neben Molybdän ausgeführt wird und auch hier sehr gute Resultate liefert.

Ueber die Bestimmung der Salpetersäure.**) Die von Th. Schlösing in Vorschlag gebrachte Methode zur Bestimmung der Salpetersäure wurde, wie bekannt, zuerst in der Art ausgeführt, dass das Nitrat durch stark salzsaure Eisenchlorürlösung zersetzt und das hierbei entwickelte Stickoxydgas über Quecksilber und Kalkmilch aufgefangen wurde. Nach Ueberführen des Gases in einen anderen luftfreien Kolben wurde das Stickoxyd bei Gegenwart von Wasser durch Zutretenlassen von reinem Sauerstoff wieder in Salpetersäure übergeführt und diese durch Titriren mit Normallauge bestimmt. Da das eben besprochene Verfahren sich nur zur Bestimmung grösserer Mengen Salpetersäure eignete, bei kleineren Mengen dagegen zu niedrige Resultate ergab, rieth Schlösing in solchen Fällen ein möglichst kleines Entwicklungsgefäss anzuwenden, die Luft erst aus dem Apparate durch Kohlensäure zu verdrängen und ebenso nach beendeter Operation die letzten Spuren von Stickoxyd durch Kohlensäure auszutreiben. Die Gegenwart von organischen Substanzen hatte nach Versuchen Schlösing's wenig oder keinen Einfluss auf das Resultat, namentlich wenn ein grosser Ueberschuss von Eisenchlorür angewandt wurde.

Die Methode ist bekanntlich mehrfach modificirt worden, so von

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 5. Aufl., p. 314.

) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **1, 39; **6**, 384; **9**, 24 und 400; **11**, 313; **13**, 260; **16**, 291; **20**, 340; **21**, 137; ferner R. Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl., Bd. I, p. 522 und Bd. II, p. 154.

E. Reichardt,*) der das Stickoxyd statt über Quecksilber über Natronlauge auffing, und von F. Schulze und H. Wulfert,**) welche das Stickoxydgas einfach volumetrisch bestimmten.

R. Warington***) hat nun neuerdings die Anwendbarkeit der Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure sehr eingehend studirt und eine grössere Reihe von Versuchen mitgetheilt. Der von Warington zu seinen ersten Versuchen benutzte Apparat bestand aus einer etwa 150 *cc* fassenden Flasche, die mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen war. Durch denselben führten zwei Röhren. Die eine, welche zum Einbringen der Flüssigkeiten diente, war eng und ziemlich lang, so dass das Einfliessen auch während des Kochens erfolgen konnte; an ihrem oberen Ende war diese Röhre durch einen kleinen, mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch mit einem Trichter verbunden. Die zweite Röhre, durch welche die Gase abgeleitet wurden, war unter Quecksilber geführt.

Beim Gebrauche dieses Apparates gab Warington 40 *cc* einer Lösung von Eisenchlorür, 200 *g* Eisen im Liter enthaltend, und 20 *cc* concentrirte Salzsäure in die Flasche, brachte dieselbe in ein Chlorcalciumbad und erhitzte auf 140° C. Sobald der grösste Theil der Luft ausgetrieben war, stellte er einen mit Quecksilber gefüllten Glascylinder über das Ende der Röhre in die Quecksilberwanne und kochte nun weiter, bis etwa 30 *cc* Salzsäure überdestillirt waren. Das Quecksilber wurde hierbei durch Ueberschichten mit Wasser gekühlt. An den in dem Cylinder aufsteigenden Gasbläschen erkannte der Verfasser, dass die Luft nur nahezu vollständig ausgetrieben wird, doch gelang es ihm nicht dieselbe vollständiger zu entfernen, als er nochmals 30 *cc* Salzsäure in die Flasche brachte und in gleicher Weise wegkochte.

Er liess nun das in 10 *cc* ausgekochtem Wasser gelöste Nitrat in die Flasche einfliessen, spülte mit 20 *cc* concentrirter Salzsäure nach und erhitzte zum Kochen, bis 30 *cc* der Flüssigkeit überdestillirt waren.

Das entwickelte Gas wurde in einem Cylinder über Quecksilber aufgefangen, genau gemessen und aufeinanderfolgend mit Kalilauge und einer gesättigten Lösung von Eisenchlorür behandelt. Es ergab sich hierbei, dass das Gas nie aus reinem Stickoxyd bestand, sondern immer

*) Diese Zeitschrift **9**, 24.
) Diese Zeitschrift **9, 400.
***) Journ. of the Chem. Soc. **37**, 468 und **41**, 345.

ein kleiner Theil durch Kalilauge absorbirt wurde, und eine nicht unerhebliche Menge bei der Behandlung mit Eisenchlorürlösung zurückblieb.

Warington stellte zunächst Versuche mit reinem Salpeter an, und zwar verwandte er bei 10 Versuchen Salpeter, entsprechend 0,7 bis 5 *mg* Stickstoff; er erhielt bei Berechnung der Totalmenge der erhaltenen Gase als Stickoxyd 85,5—99,7 % des angewandten Stickstoffs, und bei Berechnung der durch Eisenchlorürlösung absorbirten Gasmenge als Stickoxyd 71,5—94,7 %. Die niedrigsten Werthe hatten die Versuche ergeben, bei welchen die kleinsten Salpetermengen angewandt waren.

Warington schreibt dies dem mit den Reagentien in den Apparat gelangenden Sauerstoff, der unvollständigen Reaction zwischen Nitrat und Eisenchlorür und der Bildung von Nebenproducten bei der Reaction zu. Der mit den Reagentien gleichfalls in den Apparat gelangende Stickstoff compensirt diese Fehler einigermaassen, und es erklärt sich hieraus, warum bei Berechnung der Salpetersäure aus der Totalmenge der Gase richtigere Werthe gefunden werden.

Um zu ermitteln, inwiefern die Gegenwart von Ammonsalzen und organischen Substanzen die Bestimmungen beeinflusst, stellte Warington eine weitere Reihe von Versuchen an. Er fand, dass Ammonsalze keinen merklichen Einfluss ausüben, dagegen zeigte sich bei den Versuchen mit Zucker und anderen organischen Körpern, dass das Destillat durch flüchtige organische Substanzen tief dunkel gefärbt wurde, und sich erhebliche Mengen von Kohlensäure und Kohlenoxyd bildeten.

Das durch Eisenchlorür absorbirte Gas ergab 90,6 % und bei sehr kleinen Mengen von Salpeter 80,6 % des angewandten Stickstoffs. — Warington beobachtete bei diesen Versuchen, dass sich das Gasvolumen beträchtlich verminderte, wenn er das Gas längere Zeit in dem Cylinder stehen liess. Diese Abnahme des Gasvolumens ist in erster Linie eine Folge der Absorption von Kohlensäure durch das saure, von organischen Substanzen braun gefärbte Destillat, doch löste sich ausserdem auch eine merkliche Menge von Stickoxyd. Es ist daher unbedingt nöthig, die Analyse des Gases so rasch wie möglich vorzunehmen.

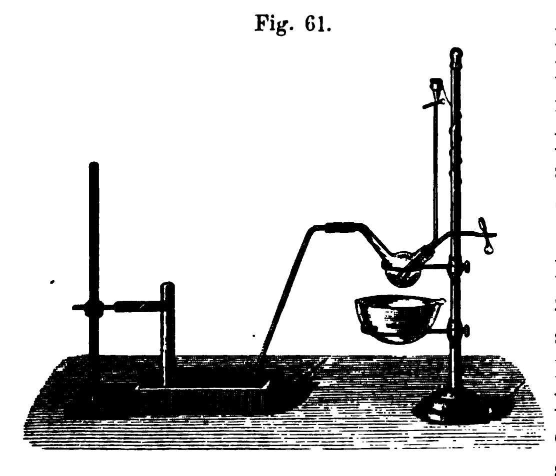
Fängt man die Gase über Natronlauge auf, so ist dieser durch Absorption von Stickoxyd hervorgerufene Fehler weit grösser. Während beim Auffangen über Quecksilber und 24 Stunden langem Stehen durch das saure organische Destillat nur eine Stickoxydmenge, entsprechend 2,2 % des angewandten Stickstoffs, absorbirt wurde, verminderte sich

dasselbe Gasvolumen, über Natronlauge aufgefangen, also in Berührung mit dem alkalisch reagirenden, organischen Destillate um 35,2 %, bezogen auf den ursprünglich angewandten Stickstoff. Geringer ist indessen die durch Natronlauge bewirkte Absorption, wenn das Destillat frei von organischen Substanzen ist; in diesem Falle betrug der Verlust nach 24 Stunden 7,2 %.

Da die nach der beschriebenen Methode mit sehr kleinen Salpetersäuremengen ausgeführten Versuche sämmtlich zu niedrige Resultate ergeben hatten, versuchte Warington die bereits von Schlösing vorgeschlagene Anwendung eines Kohlensäurestroms. Zu diesen Versuchen benutzte er einen etwas abgeänderten Apparat.

Das Entwicklungsgefäss, dessen Form aus Fig. 61 ersichtlich ist, hatte einen aufsteigenden, engen Hals, durch welchen die Gase abgeleitet wurden. Der seitlich angebrachte Tubulus des Entwicklungsgefässes war mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen eine Röhre die Kohlensäure eingeleitet wurde, und dessen zweite, längere und aufsteigende Röhre zum Einbringen der Flüssigkeiten diente. Nachdem die Trichterröhre mit starker Salzsäure gefüllt und durch Einleiten von Kohlensäure alle Luft aus dem Apparate verdrängt worden war, wurde der Kohlensäurestrom durch den Quetschhahn abgesperrt, die Retorte in ein auf 140° C. erhitztes Chlorcalciumbad gesenkt und durch Einfliessenlassen weniger Tropfen Salzsäure die Kohlensäure wieder nahezu vollständig ausgetrieben. Das Nitrat wurde in etwa 2 *cc* der bereits erwähnten Eisenchlorürlösung gelöst, 1 *cc* starke Salzsäure zugefügt, das Ganze in das Entwicklungsgefäss gebracht und wiederholt mit je 1/2 *cc* starker Salzsäure nachgespült. Warington erhitzte nun zum Sieden, bis der Inhalt des Entwicklungsgefässes zur Trockne verdampft war. Die letzten Spuren von Stickoxyd wurden

Fig. 61.



durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Wie bei den ersten Versuchen, so fing Warington auch hier das Gas über Quecksilber auf und bestimmte das Stickoxyd nach Behandeln des Gases mit Kalilauge durch Absorption mit Eisenchlorürlösung. Die Vorzüge dieser Methode gegen die vorher beschriebene bestehen hauptsächlich darin, dass durch das verminderte Flüssigkeitsvolumen weit weniger gelöste Luft in den Apparat gelangt, dass beim Verdampfen zur Trockne die Reaction zwischen Nitrat und Eisenchlorür vollständig erfolgt, und dass das Stickoxyd vollständig aus dem Apparate entfernt wird. Ebenso ist die Gefahr einer Absorption des Stickoxyds durch die überdestillirte Säure vermindert, da die Menge derselben geringer und das Stickoxyd mit Kohlensäure gemengt ist. Das resultirende Stickoxyd ist viel reiner als das nach der ersten Methode erhaltene; es bleibt nach dem Behandeln mit Kalilauge und mit Eisenchlorürlösung nur sehr wenig unabsorbirt.

Während Warington bei grösseren Salpetersäuremengen dasselbe Resultat erhielt, wie bei seinem früheren Verfahren, fand er bei sehr kleinen Mengen und bei Gegenwart von organischen Substanzen höhere Werthe. Dieselben schwankten von 88,5—94 %.

Die Methode war demnach immer noch mit Fehlern behaftet, und zwar wurden dieselben durch den Sauerstoff veranlasst, der durch die Kohlensäure und die angewandten Reagentien in den Apparat gelangte. Das Bestreben Warington's war daher darauf gerichtet, jede Spur von Sauerstoff auszuschliessen. Zunächst benutzte er ein möglichst kleines Entwicklungsgefäss von $1^3/_4$ Zoll Durchmesser; weiter verwandte er besondere Sorgfalt auf die Darstellung luftfreier Kohlensäure. Der zur Verwendung kommende Marmor wurde mit Wasser gut ausgekocht, ebenso die zur Kohlensäureentwicklung dienende Salzsäure; letztere versetzte Warington ausserdem mit einer mässigen Menge Kupferchlorür und überschichtete sie in dem Säurebehälter des Kohlensäureapparates mit Oel. Das zugesetzte Kupferchlorür dient hauptsächlich als Indicator, indem man an der olivengrünen Farbe erkennt, dass freier Sauerstoff in der Salzsäure nicht vorhanden ist.*) Die sonstigen zu den Versuchen benutzten Reagentien wurden gleichfalls — die Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorürlösung — gut ausgekocht und in möglichst kleinen Quantitäten angewandt.

*) Eine blaugrüne Farbe zeigt die Gegenwart von Sauerstoff an.

Nach Warington's neuesten Mittheilungen verfährt man daher am besten folgendermaassen:

Um zunächst die Luft aus dem Apparate zu entfernen, wird in das etwas Wasser oder Salzsäure enthaltende Entwicklungsgefäss, während dasselbe im Chlorcalciumbade auf 140° C. erhitzt wird, Kohlensäure eingeleitet und der Kohlensäurestrom wieder unterbrochen, ehe das Einkochen ganz beendet ist. Will man einen besonders hohen Grad von Genauigkeit erreichen, so ist es rathsam etwas Nitratlösung, Eisenchlorür und Salzsäure in das Entwicklungsgefäss zu bringen und durch Einkochen der Lösung zur Trockne und Durchleiten von Kohlensäure jede Spur von Luft auszutreiben. Das Nitrat oder die zu einem möglichst kleinen Volumen verdampfte Nitratlösung wird nun mit 1—2 *cc* kalt gesättigter Eisenchlorürlösung und 1 *cc* Salzsäure versetzt, in die Entwicklungsflasche gebracht und drei- oder viermal mit je $^1/_2$ *cc* Salzsäure nachgespült. Die Reagentien müssen unmittelbar vor dem Versuche ausgekocht und wieder abgekühlt werden; ferner ist darauf zu achten, dass sich beim Mischen keine Luftbläschen bilden.

Der Inhalt des Entwicklungsgefässes wird im Chlorcalciumbade bei 130—140° C. zur Trockne eingekocht, während man von Zeit zu Zeit etwas Kohlensäure eintreten lässt und zuletzt durch eine grössere Menge Kohlensäure etwa zurückgebliebenes Stickoxydgas austreibt. Sobald ein Versuch beendet ist, kann der Apparat neu beschickt werden.

Das über Quecksilber gesammelte Gas wird sowohl nach der Behandlung mit Kalilauge, als auch nach der Absorption des Stickoxyds genau gemessen. Die Absorption des Stickoxyds durch Eisenchlorürlösung ist jedoch nur vollständig, wenn das unabsorbirt bleibende Gas nochmals mit frischer Eisenchlorürlösung behandelt wird. Warington zog es daher vor, die Absorption des Stickoxyds durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Sauerstoff und Pyrogallussäure über Kalilauge vorzunehmen. Dieses Verfahren verlangt indessen einige Vorsicht, da nur ein kleiner Ueberschuss von Sauerstoff angewandt werden darf, um der Bildung von Kohlenoxyd bei der Absorption mittelst Pyrogallussäure möglichst vorzubeugen. Die von Warington nach dieser verbesserten Methode erhaltenen Resultate sind sowohl bei grösseren, als auch bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure durchaus befriedigend; er erhielt im Mittel von zwölf Versuchen 98,4 % des angewandten Stickstoffs.

Die Schlösing'sche Methode eignet sich demnach sehr gut zur Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure, selbst bei Gegenwart

von organischen Substanzen; doch darf die Anwendung des Kohlensäurestroms nicht unterlassen werden, das Gas darf nicht über Natronlauge aufgefangen werden, und besondere Vorsicht ist aufzubieten, um jede Spur von Sauerstoff aus dem Apparate fern zu halten.

Auf Nitrite ist die Methode nicht direct anwendbar; Warington schlägt daher vor, die Nitrite eventuell erst durch Oxydation mit Wasserstoffhyperoxyd oder übermangansaurem Kali in Nitrate überzuführen.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Eine Reaction des Benzidins hat Paul Julius*) mitgetheilt. Eine wässrige Benzidinlösung gibt beim Versetzen mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali sofort einen äusserst voluminösen, tiefblauen, aus verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Auf Platinblech erhitzt verglimmt er unter Zurücklassung von Chromoxyd. Beim Kochen mit Wasser zersetzt er sich zum Theil, in der Lösung findet sich Chromsäure. Beim Kochen mit verdünntem Ammon bildet sich ein viel Chrom enthaltender, brauner, amorpher Rückstand, die Lösung enthält chromsaures Ammon und Benzidin, welches sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen abscheidet.

Der Körper ist demnach chromsaures Benzidin, was auch die Analyse bestätigte, indem 17,09 % Chrom gefunden wurden und die Formel $\text{Є}_{12} H_8 (NH_2)_2 H_2 \text{Є}r \Theta_4$ 17,35 % verlangt.

Der Niederschlag tritt noch bei einer Verdünnung der Benzidinlösung von 1 : 50000 ein.

Ueber die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten haben J. Habermann und M. Hönig**) Studien gemacht. Diese Abhandlung ist die Fortsetzung einer früheren Arbeit, die bereits seinerzeit in dieser Zeitschrift **20,** 565 besprochen worden ist. Die

---

*) Monatshefte für Chemie **5**, 193.

) Monatshefte für Chemie **5, 208.

neuen Untersuchungen erstrecken sich auf die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf Laktose, Milchzucker, Maltose, Sorbin, Dulcit und Mannit. Die Methode der Untersuchung war ganz dieselbe wie bei den früheren Versuchen, die sich auf Dextrose, Lävulose, Saccharose und Invertzucker bezogen.

Bei der Laktose und dem Milchzucker fanden die Verfasser, dass sich Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Milchsäure und eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure (oder mehrere) bilden, ein Theil des Zuckers blieb stets unzersetzt. Bezüglich der Mengenverhältnisse, in welchen die einzelnen Oxydationsproducte sich bilden, ist jedoch ein ziemlicher Unterschied. Die Reaction verläuft beim Milchzucker unzweifelhaft so, dass zuerst Inversion in Laktose und Dextrose eintritt und diese Körper dann oxydirt werden.

Die Oxydation der Maltose liefert genau dieselben Producte wie sie auch aus Traubenzucker und den anderen früher untersuchten Zuckerarten erhalten werden.

Das Sorbin lieferte Kohlensäure, Ameisensäure und möglicherweise Glycerinsäure.

Auf Mannit und Dulcit wirkt das Kupferoxydhydrat weder in neutraler noch in alkalischer Lösung ein.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen hat vor einiger Zeit H. Grouven *) eine Methode angegeben, die von den bisherigen im Princip und in der Ausführung wesentlich abweicht.

Es konnte deshalb nur auf dem Wege der Erfahrung ein Urtheil darüber gewonnen werden, ob die zunächst sehr einladend erscheinende Methode wirklich befriedigende Resultate liefern werde.

Es liegen nunmehr die Resultate dreier Versuchsreihen vor, die eigens, um die Methode zu prüfen, ausgeführt worden sind, und zwar von Max Märcker**), U. Kreusler***) und H. Landolt†). Die

*) Vergl. diese Zeitschrift 22, 108 und 439.

**) Chemiker-Zeitung 7, 1447.

***) Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen 1884 p. 246; vom Verfasser eingesandt.

†) Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen 1884 p. 268; vom Verfasser eingesandt.

beiden letzteren Autoren führten ihre Versuche auf Veranlassung des Königlich preussischen Ministeriums für Landwirthschaft, Domänen und Forsten aus.

Das Urtheil aller drei genannten Chemiker geht übereinstimmend dahin, dass die Grouven'sche Methode, wenigstens in ihrer jetzigen Form, noch keineswegs befriedigende Resultate liefert, sondern in der Mehrzahl der Fälle eine zu geringe Menge an Stickstoff ergibt. Sie halten die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass durch Modification der Methode vielleicht eine grössere Sicherheit der Resultate erreicht werden könne, sprechen aber dem Grouven'sche Apparate vor der Hand den Namen eines zur quantitativen Analyse benutzbaren Apparates ab und Märcker warnt geradezu vor demselben.

Dieses Urtheil gründet sich auf eine grössere Reihe von Versuchen mit Substanzen, deren Stickstoffgehalt entweder bekannt war, oder mittelst der Natronkalkmethode, oder auf gasvolumetrischem Wege festgestellt wurde.

Auf die Einzelheiten kann ich hier nicht eingehen und will nur erwähnen, dass z. B. in den von Märcker angegebenen Fällen der Stickstoffgehalt nach Grouven*) im Durchschnitt nur 94 % der nach Varrentrapp-Will gefundenen Werthe betrug. In einem Falle 101,9, in mehreren dagegen nur 92—94 und einmal sogar nur 80.**)

Die von Kreusler erhaltenen Resultate waren bei Wiesenheu befriedigend, bei Ackersenf und Rapskuchen schon zu niedrig, aber wenigstens unter einander übereinstimmend, bei Erdnusskuchen, Blutmehl, Knochenmehl, Kalisalpeter, Guano und Steinkohle unter einander wenig übereinstimmend und durchweg erheblich zu niedrig. Bei einer Probe schwefelsauren Ammons fand sich nicht der ganze Ammongehalt in der Vorlage wieder.

Die von Landolt***) ausgeführten Bestimmungen des Stickstoffs in Mischungen von Harnstoff, Harnsäure, oxalsaurem Ammon, Pikrinsäure und Eieralbumin mit Zucker, sowie von mehreren Torfarten,

*) Die Analysen wurden von Grouven's Assistenten E. Meyer ausgeführt.

**) Auf die Entgegnung Meyer's auf die Märcker'sche Kritik (Chemiker-Zeitung 7, 1587) und die Erwiderung Märcker's (Chemiker-Zeitung 7, 1588) kann ich hier nur hinweisen.

***) Zum Theil ebenfalls unter Mitwirkung von Grouven's Assistenten E. Meyer.

Heuproben, Koth, Gerstenmalz und Fischguano ergaben, mit Ausnahme der für eine Torfart und für Heu erhaltenen Werthe, welche genügende Uebereinstimmung mit der Natronkalkmethode zeigten, durchweg erheblich zu niedrige Zahlen, vielfach wurden nur etwa $^2/_3$ des vorhandenen Stickstoffs als Ammoniak erhalten.

Hiernach erscheint es überflüssig auf die einzelnen von Kreusler näher bezeichneten kleinen Uebelstände und Fehlerquellen des jetzigen Apparates und seiner Handhabung specieller einzugehen und verweise ich auch in dieser Hinsicht auf das Original.

Die Methode der Stickstoffbestimmung in organischen Körpern, welche Kjeldahl*) vor kurzem veröffentlicht hat, ist auf Veranlassung von Märcker durch dessen Assistenten Heffter, Hollrung und Morgen**) geprüft und mit der Varrentrapp-Will'schen Methode verglichen worden.

Bei 65 verschiedenen Substanzen wurden je zwei Bestimmungen nach Kjeldahl und nach Varrentrapp-Will ausgeführt.

Der Vergleich der Mittelwerthe der beiden Methoden ergibt eine sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Die Differenz betrug:

bei	15 %	aller Bestimmungen	über	0,2 %	Stickstoff,
«	24,6 %	« «	zwischen	0,1—0,2 %	«
«	27,7 «	« «	«	0,05—0,1 %	«
«	32,3 «	« «	unter	0,05 %	«

Die durchschnittliche Differenz zwischen beiden Methoden ergibt sich zu 0,084 % Stickstoff.

Die Kjeldahl'sche gab dabei in 94 % aller Bestimmungen mehr, in nur 6 % weniger Stickstoff.

Die Uebereinstimmung der nach derselben Methode ausgeführten Controlbestimmungen war folgende:

			nach Varrentrapp-Will	nach Kjeldahl
über	0,2 %	differirten	3 % aller Bestimmungen	0 % aller Bestimmungen,
zwischen	0,1 – 0,2 %	„	20 „ „ „	12 „ „ „
„	0,05—0,1 %	„	35 „ „ „	24 „ „ „
unter	0,05 %	„	42 „ „ „	64 „ „ „

*) Diese Zeitschrift 22, 366.

**) Chemiker-Zeitung 8, 432; von den Verfassern eingesandt.

Im Durchschnitt differirten die Bestimmungen mit der Natronkalkmethode um 0,0680 % Stickstoff von einander, die nach Kjeldahl ausgeführten um 0,0445 % Stickstoff.

Aus der Gesammtzahl der von ihnen ausgeführten Bestimmungen nach Kjeldahl, die etwa 400 beträgt, ziehen die Verfasser den Schluss, dass es bei gleichmässiger Beschaffenheit des Analysenmaterials leicht sei, eine Uebereinstimmung bis auf wenige hundertstel Procent zu erzielen und dass man eine Differenz von 0,07 % als Maximum der Fehlergrenze ansehen könne.

Diese Resultate sprechen sammt und sonders äusserordentlich zu Gunsten der Kjeldahl'schen Methode, und da dieselbe ausser der grösseren Genauigkeit auch noch viele sonstige Vorzüge vor der Varrentrapp-Will'schen hat, so haben die Verfasser sie ganz durchgängig statt derselben angewandt und bestimmen in allen Dünge- und Futtermitteln, ausser salpeterhaltigen Düngemitteln, den Stickstoff nur noch auf diese Art.

Bezüglich der letzteren Substanzen gibt nach den Verfassern, sobald relativ wenig Salpeter und viel organische Substanz vorhanden ist, die Methode noch ganz brauchbare Resultate (sie fanden nach Kjeldahl bei salpeterhaltigem aufgeschlossenem Peruguano meist noch etwas mehr Stickstoff als nach Grete),*) bei Anwesenheit grösserer Salpetermengen dagegen ist die Kjeldahl'sche Methode ebensowenig wie die Varrentrapp-Will'sche Methode (auch in ihren Modificationen nach Ruffle**) und Grete) brauchbar, in diesen Fällen gibt nur die Dumas'sche Methode richtige Werthe.

Als sonstige Vorzüge der Kjeldahl'schen Methode, gegenüber der Natronkalkmethode, heben die Verfasser hervor:

1) Sie erfordert einen viel geringeren Kostenaufwand. Die Verfasser berechnen die Unkosten für eine Natronkalkverbrennung auf 47,3 Pfennige, diejenigen einer Kjeldahl'schen Bestimmung auf 16,7.

2) Die Methode von Kjeldahl ist bei Weitem einfacher in der Ausführung und gestattet eine bedeutende Zeitersparniss. Zwar dauert die einzelne Bestimmung etwas länger, aber sie erfordert viel weniger Beaufsichtigung und directe Arbeit, so

---

*) Diese Zeitschrift **18**, 106 und 486.

) Diese Zeitschrift **21, 412 und 585. **22**, 433.

dass man eine ziemlich grosse Zahl gleichzeitig ausführen kann. Die Verfasser konnten mit ihren unten beschriebenen Apparaten an einem Tage, wenn sie alle drei gleichzeitig arbeiteten, 72 Bestimmungen ausführen, wenn 2 gleichzeitig arbeiteten, 48 an einem Tage. Eine solche Arbeit würde mit der Natronkalkmethode, namentlich auf die Dauer, nicht zu leisten sein.

3) Die Kjeldahl'sche Methode verlangt keine feinere Zertheilung als zur Entnahme eines guten Durchschnittsmusters nöthig ist und

4) Sie ist auch für die Bestimmung des Stickstoffes in Flüssigkeiten viel bequemer.

5) Erhält man bei der Destillation des Ammoniaks stets ein farbloses Destillat, wodurch es möglich wird, dass man als Indicator Rosolsäure anwenden und so auch bei Licht titriren kann.

Ueber die Ausführung der Kjeldahl'schen Methode bemerken die Verfasser, dass sie es zweckmässig gefunden haben bei an organischen Substanzen reichen Körpern, wie die Futtermittel, nicht mehr wie 1 *g* anzuwenden, da die Oxydation sonst zu viel Zeit und übermangansaures Kali erfordert. Bei den meist an organischer Substanz armen Düngemitteln nahmen sie 1,5 *g* in Arbeit, bei Blutmehl, Hornmehl und ähnlichen Substanzen natürlich nur 1 *g*.

Die Substanz wurde mit 20 *cc* eines Gemisches von 4 Volumen concentrirter reiner Schwefelsäure und 1 Volumen rauchender Schwefelsäure übergossen, dann wurden etwa 2 *g* Phosphorsäureanhydrid zugefügt und zunächst mit kleiner Flamme erhitzt, um das namentlich bei den fettreichen Futtermitteln eintretende Schäumen zu vermeiden, respective nicht zu stark werden zu lassen. Wenn es nachlässt, steigert man die Temperatur zum lebhaften Sieden, d. h. bis die Flüssigkeit wirklich in wallende Bewegung geräth. Diese Temperatur ist nach den Verfassern, wenigstens bei schwerer oxydirbaren Körpern, durchaus nöthig, indem die von Kjeldahl angegebene Erhitzung bis nahe an den Siedepunkt nicht genügt. Das Erhitzen setzten die Verfasser stets so lange fort, bis die Flüssigkeit Rheinweinfarbe angenommen hatte, oder höchstens noch eine schwache Rothfärbung zeigte. Obwohl bei manchen Substanzen die Oxydation mit übermangansaurem Kali auch schon dann gelingt, wenn alles gelöst ist, selbst wenn die Flüssigkeit noch braunroth ist, so hielten die Verfasser die längere Erhitzung bis zu dem oben genannten Punkte für sicherer. Sie gebrauchten, um

denselben zu erreichen, je nach der Art der Substanz sehr verschieden lange Zeit. Bei den Düngemitteln genügte meist $^1/_2$ Stunde, bei den Futtermitteln mussten sie bis zu 2 Stunden und darüber erhitzen, bei einzelnen Substanzen, wie z. B. Blut, waren 4—5 Stunden erforderlich.

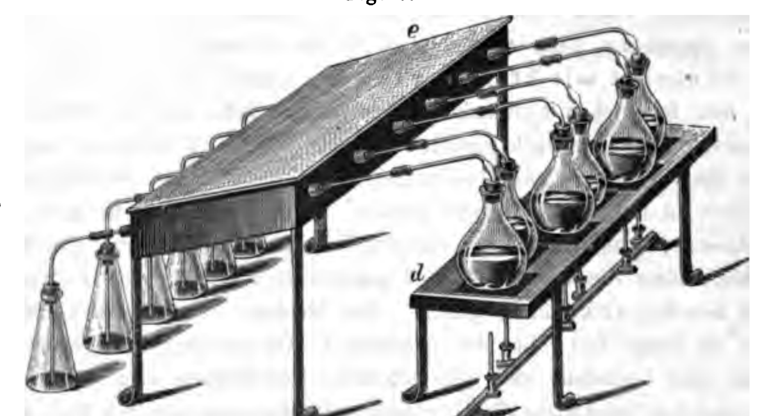
Die Menge der zuzusetzenden Natronlauge empfehlen die Verfasser so zu bemessen, dass nach Neutralisation der zum Auflösen der Substanz angewandten Schwefelsäure noch etwa 15 *cc* der Lauge (von 50° Bé.) unangegriffen übrig blieben. Die zum Ueberspülen in den Destillationskolben (von $^1/_2$—$^3/_4$ *l* Inhalt) angewandte Wassermenge darf, namentlich bei sehr stickstoffreichen Körpern, nicht zu gross sein, damit die Flüssigkeitsmenge, welche zur Destillation kommt, nicht mehr als 200—250 *cc* beträgt. Wenn das der Fall ist, so reicht unter allen Umständen ein $^1/_2$ stündiges Kochen hin, um alles Ammoniak überzutreiben.

Fig. 62.



Um eine grössere Menge von Stickstoffbestimmungen auf einmal ausführen zu können, haben die Verfasser sich besondere Apparate zum Erhitzen und zum Destilliren construirt, die in Fig. 62 und 63 abgebildet sind.

Fig. 63.



Der Erhitzungsapparat, in dem die Behandlung mit Schwefelsäure und übermangansaurem Kali vorgenommen wird, besteht aus einer eisernen

pfannenartigen Scheibe a mit 7 Vertiefungen. In die mittelste ist ein eiserner Ständer b eingeschraubt, der oben eine Blechscheibe mit 6 Ausschnitten trägt, in welche die Hälse der Kölbchen eingelegt werden können. Zur Erhitzung dienen sechs auf ein ringförmiges Rohr c aufgeschraubte Bunsen'sche Brenner.

Der Destillationsapparat besteht aus einem eisernen Gestell d mit 6 Löchern, die mit Drahtnetzen bedeckt sind; auf diese werden die Kolben gestellt. Die Erhitzungseinrichtung ist ohne Weiteres verständlich. Als Kühler dient ein viereckiger Kasten aus Weissblech, durch welchen Wasser hindurchströmt und in den 6 Glasröhren eingesetzt sind. Die Verfasser empfehlen hierzu böhmisches Glas zu benutzen, weil sie bei Anwendung anderen Glases durch die von Kreusler*) beobachtete Einwirkung des Wasserdampfes alkalische Bestandtheile des Glases in das Destillat bekamen.

Paul Wagner**) beschreibt die von ihm angewandten Methoden der Stickstoffbestimmung in Düngemitteln. Er empfiehlt zur Bestimmung des in Form von Ammoniak vorhandenen Stickstoffs das Azotometer zu verwenden.***)

Zur Bestimmung des in organischen Substanzen vorhandenen Stickstoffs wendet er eine Modification der Varrentrapp-Will'schen Methode und zur Bestimmung von Salpetersäure die Schlösing-Grandeau'sche Methode an.

Zur Ausführung der Varrentrapp-Will'schen Methode bedient sich Wagner eines schmiedeeisernen Rohres (Gasleitungsrohr) von 95 *cm* Länge und 17 *mm* Weite, welches er vorn 17 und hinten 25 *cm* aus dem Verbrennungsofen herausragen lässt. Zum Verschlusse dienen an beiden Enden einfach durchbohrte Gummistopfen. Durch die in der Bohrung des hinteren Stopfens befindliche Glasröhre wird aus einem Gasometer unter stets gleichem Druck während der ganzen Verbrennung ein langsamer Strom von Wasserstoffgas eingeführt. Der am vorderen Ende befindliche Stopfen trägt das Ableitungsrohr, welches zu einer eigen-

*) Siehe dieses Heft p. 532.

) Chemiker-Zeitung **7, 1475 und 1710, sowie **8**, 649.

***) Vergl. diese Zeitschrift **13**, 383, sowie die im Register zu Bd. 11—20 angeführten Abhandlungen.

thümlich geformten Vorlage führt.*) Das Verbrennungsrohr enthält etwa 15 *cm* vom vorderen Ende entfernt eine 12 *cm* lange Schicht von gekörntem, nicht zusammensinterndem Natronkalk, welche von vorn durch einen Asbestpfropf, von hinten durch ein Stück aufgerolltes Eisendrahtnetz in ihrer Lage gehalten wird. Diese Schicht reicht für 100 Verbrennungen aus.

Die Substanz wird in einem Mörser mit pulvrigem Natronkalk gemengt und mit Hülfe einer spitz zulaufenden Kupferschaufel in eine Rinne aus Eisenblech gebracht. Der zum Nachspülen des Mörsers verbrauchte Natronkalk wird sodann zum Bedecken der Mischung in der Rinne benutzt und diese mit Hülfe eines langen Drahtes in das Eisenrohr eingeschoben. Es wird dann sofort der Gummistopfen wieder eingesetzt und ein schwacher Wasserstoffstrom hindurch geleitet. Hierauf erhitzt man die vordere Natronkalkschicht zum Rothglühen und erhitzt dann allmählich das Gemisch, welches die Substanz enthält. Das Ende der Zersetzung erkennt man in der Weise, dass man den den Wasserstoff zuführenden Schlauch mit den Fingern zusammenpresst und beobachtet, ob trotzdem noch Gasblasen in die Vorlage gelangen. Ist dies nicht mehr der Fall, so dreht man die Lampen aus, wechselt die Vorlage, nimmt den hinteren Stopfen ab, zieht das Schiffchen heraus und schiebt an seine Stelle ein neues in das noch glühende Rohr, setzt den Stopfen wieder ein und kann eine zweite Verbrennung beginnen.

Die in der Vorlage befindliche Säure, welche nur sehr selten und dann nur sehr schwach gefärbt ist,**) wird nun titrirt, oder, wenn sich einmal doch der Endpunkt wegen Färbung der Flüssigkeit nicht gut erkennen lässt, nach dem Titriren schwach angesäuert, zur Trockne verdampft und der Stickstoffbestimmung im Azotometer unterworfen.

Die Methode hat den Vorzug äusserst rasch ausführbar zu sein

---

*) Die Vorlage besteht aus einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit nahe am Boden eingeschmolzenem, oben weitem, verticalem Ansatzrohr. (In der Form also ähnlich dem in dieser Zeitschrift **14**, 333, Fig. 18 abgebildeten). Der Kolben, in dessen Hals das Gaszuleitungsrohr mit einem Stopfen eingefügt ist, wird durch das seitliche, mit Glaswolle gefüllte Rohr mit Schwefelsäure gefüllt; auf diese Art wird das Ammoniak auch bei raschem Gang der Verbrennung von der in der Glaswolle fein vertheilten Säure sicher zurückgehalten.

**) Nach Wagner ist dies der Anwendung des eisernen Rohres zuzuschreiben; ob die Ursache dafür hauptsächlich in der besseren Leitungsfähigkeit des Eisens oder in einer Einwirkung des Eisens auf die glühenden Verbrennungsproducte zu suchen ist, lässt der Verfasser unentschieden.

(nach Wagner kann ein Chemiker mit 2 Apparaten in einem Tage 25 Bestimmungen einschliesslich der Wägungen und Titrirungen ausführen). Ausserdem ist sie sehr billig, weil das Eisenrohr mehrere Hundert, die Eisenblechrinne etwa 20 Verbrennungen aushält.

Die Genauigkeit der Resultate soll eher grösser sein als bei der gewöhnlichen Art der Bestimmung des Stickstoffs mit Natronkalk.

Zur Ausführung des Schlösing-Grandeau'schen Verfahrens benutzt Wagner ein 250—300 *cc* fassendes Kölbchen, in welches ein unten fein ausgezogenes, mit Glashahn versehenes Trichterrohr bis etwa in die Mitte des Bauches reicht. Aus demselben führt ein Gasleitungsrohr in eine Glaswanne, in der mehrere mit Wasser gefüllte Cylinder stehen.

In das Kölbchen kommen 40 *cc* Eisenchlorürlösung (200 *g* Eisen im Liter enthaltend) und eben so viel 20 procentige Salzsäure. Man verdrängt durch etwas Salzsäure die im Trichterrohre befindliche Luft, kocht aus, füllt 10 *cc* einer bekannten Salpeterlösung (33 *g* salpetersaures Natron im Liter enthaltend) in das Trichterrohr und lässt diese Salpeterlösung und dann zweimal Salzsäure langsam in die siedende Eisenchlorürlösung tropfen. Man wechselt jetzt den Messcylinder und bringt von der zu untersuchenden, Salpetersäure enthaltenden Lösung*) 10 *cc* in das Trichterrohr und verfährt damit ebenso. Man entwickelt nun aus etwa 3—4 Portionen der Salpetersäurelösung Stickoxyd und schliesslich noch einmal aus 10 *cc* der bekannten Salpeterlösung und bringt alle Messcylinder in einen grossen Cylinder mit Wasser, in welchem man die Gasvolumina unter ganz gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen abliest. Durch Vergleich der aus den bekannten und unbekannten Lösungen entwickelten Gasmengen erfährt man direct die Gewichtsmengen Salpetersäure.

Schliesslich theilt Wagner noch mit, in welcher Weise er die Ruffle'sche Methode der Stickstoffbestimmung in salpeterhaltigem Peruguano ausführt und zeigt durch Anführung von Beleganalysen, dass sie für diesen Zweck ganz brauchbar ist. Ich lasse die Beschreibung der Methode, wie er sie anwendet, mit seinen eignen Worten folgen:

»Man bereitet sich nachstehende Mischungen:

Mischung I. 100 Gewichtstheile gepulverten Natronkalks werden mit 10 Gewichtstheilen Oxalsäure vermengt.

---

*) Die so concentrirt sein muss, dass sich 50—90 *cc* Stickoxyd entwickeln.

Mischung II. 100 *g* gebrannter Gyps werden mit circa 6 *cc* concentrirter, reiner Schwefelsäure vermengt. Die Mischung wird in gut verschlossenem Glase verwahrt.

Mischung III. 100 Gewichtstheile in einer Porzellanschale bei Wasserbadwärme vollständig ausgetrocknetes unterschwefligsaures Natron werden in einer erwärmten Reibschale mit 100 Gewichtstheilen gepulvertem und scharf getrocknetem Natronkalk, 8 Gewichtstheilen fein gepulverter Holzkohle und 8 Gewichtstheilen Schwefelblumen sorgfältig verrieben.

Die Mischung füllt man warm in eine Glasflasche mit engem Halse und hält diese mit einem Kautschukstopfen verschlossen.

Ausführung. In eine circa 40 *cm* lange, 8 *mm* weite, an dem einen Ende rund zugeschmolzene Glasröhre bringt man eine 5 *cm* lange Schicht der Mischung I. Darauf mischt man 1,5 *g* eines aus gleichen Gewichtstheilen des zu prüfenden Peruguano's und Mischung II bestehenden innigen Gemenges mit circa 20 *g* der Mischung III, bringt ohne Verzug das Gemenge in die Glasröhre, füllt gekörnten Natronkalk nach, verschliesst mit Asbest und legt die Vorlage an.

Nachdem der vordere substanzfreie Natronkalk zur Rothgluth gebracht ist, wird mit dem weiteren Erhitzen der Röhre vorgegangen und die Verbrennung so geleitet, dass nach Ablauf einer halben Stunde die ganze Operation beendet ist.

Durch eine Anzahl blind ausgeführter Verbrennungen wird die etwa erforderliche Correction ermittelt.«

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Schweflige Säure hat Ladureau*) in der Atmosphäre von Lille bestimmt. Mittelst eines 10 *l* fassenden Aspirators wurden im Laufe mehr-

*) Annales de Chimie et de Physique [5. série] **29**, 427; Arch. d. Pharm. **221**, 868.

ıatlicher Versuche mehrere hundert Cubikmeter Luft durch ein System U-Röhren gesaugt, deren äusserste mit Schwefelsäure getränkten ısstein enthielt. Aus dieser traten die Gase in eine Röhre mit Aetz- in Stücken, schliesslich durch einen mit reiner Kalilauge gefüllten ›big'schen Kaliapparat. Die während des Versuches entstandenen ure und Sulfite wurden bei Beendigung des Versuches zu Sulfaten lirt, und letztere als Baryumsulfat gewogen. Die untersuchte Luft ıielt 1,8 *cc* schweflige Säure im Cubikmeter. An windstillen Tagen de bis 2,2 *cc* gefunden, hatte durch Wind eine Vermischung der chiedenen Luftschichten stattgefunden, so sank der Gehalt auf 1,4 *cc* veflige Säure im Cubikmeter.

Zur Untersuchung von Trinkwasser auf Mikroorganismen ver- t man 50—100 *cc* desselben nach Brautlecht*) mit 5 Tropfen r Lösung von 1 Theil Aluminiumsulfat, 1 Theil Salzsäure, 8 Theilen sser, fügt alsdann so viel (1—3 Tropfen) zehnprocentige Ammoniak- sigkeit zu,**) dass ein mässiger Niederschlag entsteht, welcher alle roorganismen einschliesst und mit sich reisst. Nachdem derselbe abgesetzt hat, wird alsbald die klare Flüssigkeit abgegossen, der t auf ein Filter von glattem Papier gebracht, nach dem Ablaufen- en der Niederschlag mittelst eines Glasstabes abgestrichen und in m Reagenscylinder mit 10—15 Tropfen Essigsäure gelöst (zuweilen, r selten, ist ein Zusatz von Salzsäure nöthig). Die Flüssigkeit darf nach nicht mehr opalisiren, sondern muss unter raschem Absetzen aiger organisirter Beimischungen, die durch dieses Verfahren gleich- ı auf den kleinsten Raum zusammengedrängt werden, klar erscheinen. Organismen werden auf einem Objectträger zunächst ohne weiteren atz unter das Mikroskop gebracht und, nach dem Absaugen der rschüssigen Flüssigkeit mit Filtrirpapier, untersucht. Das erhaltene d kann man durch Zutretenlassen von etwas klarer Safraninlösung ntuell noch deutlicher machen. Versetzt man die zur Lösung des derschlages benutzte Essigsäure mit $^1/_2$ Procent Gelatine, so kann n nach den bekannten Methoden von Ehrlich und Koch durch strocknen auf dem Deckglase, Färben etc. Dauerpräparate als Belege stellen. Im Reichsgesundheitsamte werden unter Koch's***) Leitung

*) Repert. für analyt. Chemie 3, 106.

**) Bei gashaltigem Wasser empfiehlt sich ein zeitweiliges Erwärmen vor m Ammoniakzusatz.

***) Pharm. Centralhalle 24, 401.

die Untersuchungen von Wasser auf entwickelungsfähige Mikroorganismen folgendermaassen ausgeführt: Für die mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers werden bei Entnahme desselben je 200 *cc* in sorgfältig gereinigte, durch heissen Dampf desinficirte, mit ebenso desinficirtem Wattepfropf verschlossene Gefässe gefüllt. Zur Entnahme des Wassers dient eine vor jedesmaligem Gebrauche mehrmals ausgespülte Pipette.*) Zur unmittelbaren mikroskopischen Prüfung wird ein Tropfen des betreffenden Wassers, nachdem dasselbe stark geschüttelt worden ist, auf ein Deckglas gebracht, letzteres mit dem nach unten gerichteten Tropfen auf einen hohl geschliffenen Objectträger gelegt und bei 100 facher, darauf bei 500 facher Vergrösserung durchgemustert. Ferner werden mehrere Deckgläschen mit je einem Tropfen desselben Wassers versehen und zum Eintrocknen der Flüssigkeit an einem gegen Staub und sonstige Verunreinigungen geschützten Ort aufbewahrt. Nach dem Verdunsten der Tropfen (15—20 Minuten) wird das auf den Deckgläschen Befindliche in bekannter Weise mit Methylenblau gefärbt, die Deckgläschen getrocknet, in Canadabalsam eingelegt und bei 500 facher Vergrösserung mikroskopisch untersucht; die gefärbten Bakterien treten hierbei deutlich hervor.

Um die Zahl der im Wasser befindlichen entwickelungsfähigen Mikroorganismen zu bestimmen wird eine entsprechende Menge Wasser mit 10 *cc* flüssig gemachter und unmittelbar vorher in Siedehitze sterilisirter Nährgelatine vermischt. Die Menge des hierbei zu verwendenden Wassers muss durch Vorversuche ermittelt werden, sie schwankt zwischen $\frac{1}{1000}$ Tropfen und 10 Tropfen. Die Tropfenzahl wird stets mit Hülfe derselben Pipette**) abgemessen, welche jedesmal mehrfach mit gekochtem destillirtem Wasser und darauf mehrere male mit dem zu untersuchenden Wasser ausgespült wird. Die mit Wasser vermischte flüssige Nährgelatine wird unverzüglich in einem kalten Raume auf eine vorher durch Hitze desinficirte, völlig horizontale Glasplatte ausgegossen. Nach dem alsbaldigen Erstarren der Gelatine wird die Platte in eine feuchte Kammer (Glasglocke) gelegt und in einem

*) Wird das zu untersuchende Wasser aus damit gefüllten Flaschen entnommen, so muss der Inhalt der letzteren vor der Entnahme der Probe längere Zeit hindurch geschüttelt werden.

**) Die zu den bisherigen Versuchen benutzte Pipette war graduirt, 1 *cc* entsprach 22 Tropfen Wasser.

geheizten Zimmer aufbewahrt. Im Laufe von 40—60 Stunden entwickelt sich nun eine den im Wasser vorhandenen entwickelungsfähigen Keimen entsprechende Anzahl von Vegetations-Kolonieen in Form mehr oder minder grosser, verschieden gefärbter, die Gelatine hin und wieder verflüssigender Punkte und Tropfen. Die Zahl dieser Kolonieen wird in der Weise bestimmt, dass unter die Glasplatte eine zweite Glasplatte gelegt wird, welche ein eingeätztes Quadratcentimeternetz trägt. In mehreren dieser einzelnen Felder werden nun die zur Entwickelung gelangten Kolonien bei 30facher Vergrösserung gezählt, der Durchschnitt berechnet und mit der Gesammtzahl der von der Gelatine eingenommenen Quadratcentimeter multiplicirt. Die so erhaltene Zahl ist natürlich nur annähernd richtig. Bei wiederholten Versuchen wurden aus einem Cubikcentimeter gekochten destillirten Wassers nur 4—6 Kolonieen erzogen. Aus den mitgetheilten Versuchsresultaten führe ich nur an, dass Wasser aus verschiedenen Berliner Brunnen (per Cubikcentimeter) 40—160, in einigen Fällen 4000 und 12000, Wasserleitungswasser im Gesundheitsamte (Tegler Leitungswasser) 160—250, unfiltrirte Spüljauche aus dem Druckrohr in Falkenberg 38000000 Kolonieen (darunter 980000 welche die Gelatine verflüssigten) entwickelte.

Lässt man, in ähnlicher Weise wie Tyndall bei seinen berühmten Arbeiten über den in der Luft suspendirten Staub, durch ein mit Wasser gefülltes und mit Hülfe von schwarzem Papier vor Nebenlicht geschützes Glasgefäss einen Sonnenstrahl so fallen, dass derselbe durch ein rechteckiges Loch in der Hülle einfällt, während man durch ein dem ersten gegenüber liegendes zweites Loch beobachtet, so bemerkt man nach Eug. Marchand*) hyaline Körperchen verschiedener Form. Dieselben sollen eine grössere Dichte als Meerwasser (1,026) besitzen und verdünnten Säuren und Alkalien widerstehen. Marchand hat dieselben in allen von ihm bisher untersuchten Wassern gefunden, selbst in dem einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesenen destillirten Wasser. Obgleich sie einen Durchmesser von ungefähr 2 *mm* besitzen, gehen sie doch durch jedes Filter.**) Verfasser glaubt, dass diese Organismen wichtige chemische Umsetzungen bewirken.

Bei Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Mehl oder Stärkemehl erhält man je nach Art der Erhitzung oder durch Einwirkung eines Restes vorhandener Säure beim Trocknen etwas schwankende

*) Comptes rendus **97**, 50.

**) Es scheint sich hier um ganze Kolonieen von Schleimalgen zu handeln. W. L.

Resultate. Nach Bondonneau *) werden dagegen genaue Bestim erhalten, wenn man 5—10 *g* des zu prüfenden Mehles mit gleichen Gewicht Wasser anrührt, einige Tropfen Ammoniak zug das Gemenge in dünner Schicht in flacher Schale bei einer unt liegenden Temperatur trocknet. Sobald keine Gewichtsabnahm eintritt, wird die Temperatur allmählich gesteigert, so dass nac 3 Stunden 60 ° erreicht sind, worauf man innerhalb einer v Stunde die Temperatur auf 100 ° erhöht und hierbei bis zur G constanz trocknet.

Zur Unterscheidung von Roggen- und Weizenmehl in Misc lässt Kjärsku**) das Untersuchungsobject zur Lösung der I stoffe mit einer reichlichen Menge der von Ritthausen empf $^1/_{1000}$ Kalilösung 24 Stunden lang stehen, hebt die Flüssigk schüttelt das Mehl mit Wasser und lässt absetzen. Zu unterst sich nun die grösseren Stärkekörner, darüber die Schalenthei kleinere Stärkekörner und zu oberst eine Schicht kleinster körnchen. Durch fortgesetztes, sorgfältiges Schlämmen sollen s für die einzelnen Mehle charakteristischen Schalentheile fast g lirен lassen um alsdann mikroskopirt zu werden. Diese mikrosk Untersuchung ist eine rein botanisch-anatomische; es kann dah nur auf die dieselbe specieller behandelnde Arbeit von V. Berthc aufmerksam gemacht werden. Dasselbe gilt von den Angaben Hanausek's †) über den mikroskopischen Nachweis des Ka mehles.

Analyse der Butter. Bekanntlich basirt Reichert††) die nung und Schätzung fremder Fette in Butterfett auf acidimetris stimmung der flüchtigen Fettsäuren und hält nur solche But unverfälscht, welche mehr als 13 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge fü wasserfreies, filtrirtes Fett verbraucht. Meissl†††) modificirte di thode, indem er 5 *g* reines filtrirtes Butterfett in einem circa

*) Rép. de Pharm., durch Pharm. Ztg. **29**, 213.

) Meddelelser fra den Bot. Forening i Kjobenhavn durch Botan. blatt **4, 201.

***) Fachzeitung für Waarenkunde, durch Dingler's polyt. Journ 227; die Arbeit ist unter Leitung F. v. Höhnel's ausgeführt worden.

†) ebendaselbst.

††) Diese Zeitschrift **18**, 68.

†††) Dingler's polyt. Journal **233**, 229; Arch. d. Pharm. **215**, 531

fassenden Kölbchen mit circa 2 *g* festem Aetzkali*) und 50 *cc* 70procentigem Alkohol unter Umschütteln im Wasserbade bis zum Verschwinden der öligen Tropfen erhitzt, die klare Seifenlösung bis zur völligen Verflüchtigung des Alkohols eindampft, den erhaltenen Seifenleim in 100 *cc* Wasser löst, mit 40 *cc* verdünnter (1 : 10) Schwefelsäure zersetzt, das Kölbchen mit einigen hanfkorngrossen Bimssteinstückchen beschickt und durch ein knieförmig gebogenes Kugelrohr mit einem kleinen Kühlapparat verbindet, destillirt (etwa eine Stunde lang) und von 110 *cc* Destillat 100 *cc* acidimetrisch mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titrirt bis die blaue Farbe der mit Lackmustinctur versetzten Flüssigkeit auch nach längerem Schütteln sich nicht mehr verändert. Selbstverständlich wird die Menge der verbrauchten Cubikcentimeter um $^1/_{10}$ erhöht. Hiernach fand Meissl bei Untersuchung von 49 Proben echter Butter einen Verbrauch von 27—31,8 *cc* Normalalkali per 5 *g* Fett (also 13,5—15,9 per 2,5 *g* Fett nach Reichert). Selbstdargestelltes Butteröl, d. h. der bei 20° C. noch flüssig bleibende Theil von geschmolzener und wieder erkalteter Butter verbrauchte bei Untersuchung von 4 Proben 32—34,5 *cc* Normalalkali zur Sättigung der flüchtigen Fettsäuren; weichere Buttersorten werden also mehr flüchtige Fettsäuren geben, als harte. Die Angaben Reichert's sind also durch Meissl nur bestätigt. Dagegen hat Munier nach seiner in dieser Zeitschrift**) beschriebenen Modification der Reichert'schen Methode (welche zur Verseifung nur 5 *cc* einer Auflösung von 20 *g* Aetzkali in 100 *cc* 70procentigem Alkohol vorschreibt) 10,1—13,9 *cc* $^1/_{10}$ Normalalkali zur Sättigung der flüchtigen Fettsäuren aus 2,5 *g* Butterfett verbraucht und glaubt, dass die Butter verschiedener Monate (und verschiedener Fütterung) verschieden viel Alkali verbrauche. Zur Klärung der Sache hat nun E. Reichardt***) 43 reine Butterproben†) aus den verschiedenen

*) welches man sich zu diesem Behufe in gleich langen Stückchen vorräthig hält. Dasselbe darf nicht zu stark mit Nitraten und Chloriden verunreinigt sein.

) **21, 394; vergleiche die Angaben von R. Sendtner (diese Zeitschrift **23**, 255). Neuerdings hat auch H. Beckurts (Pharm. Centralhalle **24**, 557) gezeigt, dass nur dann übereinstimmende Zahlen erhalten werden, wenn die Prüfungsvorschrift genau inne gehalten wird; Beckurts fand mehr (bis 17,6 *cc* $^1/_{10}$ Natron auf 2,5 *g* Fett) flüchtige Säuren als Meissl in den von ihm untersuchten Butterfetten.

***) Archiv d. Pharm. **222**, 99.

†) von Kühen holländischer Race.

Monaten nach Hehner und von denselben gleichzeitig 35 nach Reichert untersuchen lassen. Hierbei wurden 87,02—90,0 %*) unlöslich Fettsäuren nach Hehner gefunden, respective 13,8—14,7 *cc* $^1/_{10}$ Norma alkali nach Reichert zur Sättigung der flüchtigen Fettsäuren aus 2,5 Butterfett verbraucht.**) Die Zusammensetzung der Butter ist nac Reichardt nicht so abhängig von Jahreszeit oder Fütterungswechs wie Munier glaubt. Vergleichende Versuche***) ergaben Reichard wiederholt eine geringere Ausbeute an flüchtigen Fettsäuren, wenn, wi Munier vorschreibt, die zur Verseifung erforderliche Menge Alkoh verringert wurde. Die geringen Ausbeuten an flüchtigen Fettsäure welche Munier erhielt, scheinen also ihren Grund in der von dem selben beliebten Verminderung des Alkoholzusatzes bei der Verseifun und nicht in der Zusammensetzung der Butter zu haben.

Die Unterscheidung von Talg- und Schweinefett, sowie die Er kennung derselben in Gemischen basirt Belfield †) darauf, dass di ätherischen Lösungen dieser Fette charakteristische Krystalle anschiesse lassen, welche mikroskopisch deutlich unterschieden werden können. Di Krystalle aus Speck (Schweinefett) haben die Form rhombischer Plätt chen mit schief abgeschnittenen, winkligen Ecken, die Krystalle au Talg sind pflaumenförmig oder gekrümmt wie ein *f*. Die Menge de Krystalle jeder einzelnen Form lässt eine ungefähre Schätzung des Ve hältnisses zu, in welchem bei Untersuchungsobjecten die Fette gemisc sind. — Eine Bestätigung dieser Angaben wäre sehr erwünscht. W. I

Eine bemerkenswerthe Eigenschaft des Olivenöles beschrei Serra Carpi. ††) Lässt man fette Oele auf —20° abkühlen un erhält sie 3 Stunden lang bei dieser Temperatur, so nehmen dieselbe eine sehr verschiedene Härte an, Olivenöl besitzt jedoch dann weitaus di grösste Härte. Zur Bestimmung derselben diente ein cylindrische unten in einen Conus endigendes Eisenstäbchen von 1 *cm* Länge un

*) dreimal wurde die Zahl 88 überschritten; im Mittel aller Versuche e gaben sich 87,62 % unlösliche Fettsäuren.

**) im Mittel 14,16 *cc*; bei 5 Bestimmungen wurde die Zahl 14,5 etw überschritten.

***) dieselben sind jedoch im citirten Original nicht mitgetheilt. W. L.

†) Boston med. and surg. Journ. **19**, 7; durch Zeitschr. d. österr. Apotheke Vereines **21**, 503.

††) Arch. d. Pharm. **221**, 963 aus Annali di chimica applicata alla Farmaci ed alla Medicina **77**, No. 3.

2 *mm* Durchmesser, auf welches ein in Grammen zu bemessender Druck so lange senkrecht wirkte, bis dasselbe seiner ganzen Länge nach in das erstarrte Oel eingedrungen war. Beim besten Olivenöl betrug der hierzu nöthige Druck 1700 *g*, bei anderen Sorten weniger, aber immer über 1000 *g*, bei Baumwollsamenöl nur 25 *g*. Mischungen zeigten dem entsprechend mittlere Werthe.

Das Cacaoöl besitzt nach Angaben von E. Dieterich*) ein specifisches Gewicht von 0,979—0,982. Zur Prüfung werden gleiche Theile des Untersuchungsobjectes und Paraffinum liquidum der Pharmacopöe zusammengeschmolzen, ein Tropfen der Mischung auf einen Objectträger gebracht, das Deckgläschen schwach aufgedrückt und nach 12stündigem Stehen bei einer Temperatur, welche + 5° nicht übersteigen darf, im polarisirten Licht bei 20facher Vergrösserung untersucht. Reines Cacaoöl erscheint in Palmenwedeln ähnlichen Formen, welche namentlich bei Anwendung einer Selenit- oder Muskovitplatte in allen Farben spielen. Ein Zusatz von nur 10% Talg verräth sich durch Entstehung von aus Nadeln zusammengesetzten Drusen, welche bei Rindstalg das Polarisationskreuz zeigen, während sie bei Hammelstalg farblos sind. Auch beim Zusammenschmelzen gleicher Theile Paraffinum liquidum und Palmöl, Cocosöl, Muskatöl oder eines Theiles Paraffinöl mit 2 Theilen Talg oder von 4 Theilen Paraffinöl mit 1 Theil Ceresin, Wallrath, Wachs, Ozokerit etc. entstehen charakteristische Krystalle, deren Untersuchung mit Hülfe des Polarisationsmikroskopes werthvolle Aufschlüsse über die Reinheit der genannten Körper geben kann.

In dieser Zeitschrift **22**, 278 habe ich über eine Arbeit von E. Herbst berichtet, in welcher der Schmelzpunkt des reinen Cacaofettes ziemlich constant zu 21° gefunden worden war, eine Angabe, die ich auf Grund eigner Versuche als irrig bezeichnen musste.**) E. Herbst***) gibt nun den Irrthum seinerseits vollständig zu. Bei den früher von ihm ausgeführten Versuchen war das geschmolzene Cacaofett in die Capillare gesogen, letztere schnell abgekühlt und sogleich der Schmelzpunkt bestimmt worden; auf diese Weise ergab sich derselbe zu 21° C. Nach mehrtägigem Liegenlassen der gefüllten Capillare oder beim Ausstechen eines festen Fettpfröpfchens aus starrem Cacaofett ergab sich dagegen der Schmelzpunkt zu 31,4° C. Je nach Art der Abkühlung soll nun jeder beliebige

*) Geschäftsbericht der Papier- und chem. Fabrik in Helfenberg 1883.
) Diese Zeitschrift **23, 430.
***) Chemiker-Zeitung **8**, 1123; vom Verfasser eingesandt.

Schmelzpunkt zwischen 21 und 31° C. gefunden werden können. Für dasselbe Fett, welches nach einfacher, rascher Abkühlung bei 21°, nach mehrtägigem Stehenlassen der gefüllten Capillare bei 30 bis 33° schmilzt, soll man nach dem Abkühlen der mit flüssigem Fett gefüllten Capillare in Eis einen Schmelzpunkt von 25 bis 27°, beim Abkühlen in Kältemischung einen solchen von 29 bis 30° C. erhalten. — Ich bemerke hierzu, dass das, was Herbst neuerdings für Cacaoöl angibt, als für alle Fette gültig bereits in den Lehrbüchern nachgelesen werden kann.*) Ich konnte daher seiner Zeit den von dem Autor jetzt eruirten Fehler nicht wohl annehmen und stellte aus diesem Grunde die — nunmehr hinfällige — Vermuthung auf, dass Herbst mit fettes Oel enthaltenden Cacaofetten operirt habe. W. L.

Mandelöl. Die Pharmacopoea Germanica II verlangt, dass 15 Theile Mandelöl, mit einer Mischung aus 2 Theilen Wasser und 3 Theilen rauchender Salpetersäure kräftig durchgeschüttelt, eine weissliche, keine braune oder rothe Mischung zeigen, welche sich nach einigen Stunden in eine weisse, starre Masse und eine fast farblose Flüssigkeit scheidet. H. Hager**) behauptet nun, dass nur das Oel aus süssen Mandeln das geforderte Verhalten zeige, während das — dem sonstigen Text der Pharmacopöe nach — gleichfalls officinelle fette Oel aus bitteren Mandeln sich abweichend verhalte und keineswegs eine starre Elaïdinmasse ergebe.***) Enthielten die bitteren Mandeln dagegen nur 5 % süsse Mandeln, so tritt das Erstarren nach längerer Zeit, bei einem Gehalt von 10 % süssen Mandeln dagegen schon nach einigen Stunden ein.

Dieser letztere Zusatz sichert nun allerdings die Angaben Hager's insofern, als die bitteren Mandeln in der Regel eine geringe Menge süsser Mandeln enthalten. Wimmel†) bezeichnete die Hager'sche Angabe als unrichtig, da nach seinen vielfachen Versuchen sowohl das Oel der süssen als auch in ganz gleicher Weise das aus bitteren Mandeln bei der Elaïdinprobe bei 12—15° C. nach 2—3 Stunden völlig

*) Schädler (Technologie der Fette und Oele S. 46) sagt wörtlich: „Diese Röhrchen (gefüllte Capillaren) werden bis zum vollständigen Erstarren 1—2 Tage, je nach der Jahreszeit, bei Seite gelegt. Diese Vorsicht ist nicht zu unterlassen, denn namentlich weiche Fette nehmen nach dem Schmelzen nur sehr langsam ihre natürliche Festigkeit an."

) Pharm. Centralhalle **24, 132.

***) Dieselbe entsteht nicht nach einigen Stunden, sondern erst nach 1/2—3 Tagen. Pharm. Centralhalle **24**, 300.

†) Pharm. Ztg. **28**, No. 40; siehe auch ebendaselbst S. 345.

erstarren. Franz Hübner*) gibt an, dass von ihm selbst gepresstes fettes Oel der bitteren Mandeln nach 10—12 Stunden bei wiederholten Versuchen stets die bis auf 2—3 weichere**) Tröpfchen starre Elaïdinmasse ergeben habe. Dagegen bestätigt S.,***) dass es ihm nicht gelungen sei, nach Vorschrift der Pharmocopöe oder durch Einwirkung von Salpetersäure und Kupferspänen aus dem von ihm selbst gepressten Oel der bitteren Mandeln mehr als höchstens den zehnten Theil des Oeles zum Erstarren zu bringen. Weitere Versuche von Th. S.†) zeigten nun, dass die Temperatur von wesentlichem Einfluss auf das Erstarren der Elaidinschicht ist. Selbst gepresstes, sowie käufliches Oel aus bitteren Mandeln wurden der Elaïdinprobe der Pharmacopöe unterworfen und je eine Probe bei Zimmertemperatur (18—22°), die andere im Keller bei 13° beobachtet. Bei letzterer Temperatur waren die Proben schon nach 4 Stunden, bei ersterer erst nach 18 Stunden erstarrt. Dagegen zeigten kleine Differenzen beim Abwiegen von Säure oder Wasser keinen wesentlichen Einfluss auf das Resultat der Probe, man darf nur nicht wesentlich weniger Säure anwenden. Die sich hier anreihenden Mittheilungen von Ed. Hanausek††) und Th. Wimmel†††) lassen es nur wahrscheinlich erscheinen, dass in der That auch das Oel der bitteren Mandeln bei der durch die allgemeinen Bestimmungen der Pharmacopöe normirten Temperatur von 15° bei der Elaïdinprobe innerhalb einiger Stunden erstarrt.

Bei dem grossen Interesse, welches die Elaïdinprobe nicht allein bezüglich der Prüfung von Mandelöl, sondern überhaupt in der Oelanalyse wohl beanspruchen darf, hat sich A. Kremel§) zu umfassenden Versuchen mit selbstgepressten Oelen — neun Mandelöle und ein Aprikosenkernöl — veranlasst gesehen. Dieselben zeigen, dass bei + 2° C. mit der von der Pharmacopöe vorgeschriebenen Säure die vier süssen Mandelöle innerhalb $1^1/_3$—$3^3/_4$ Stunden erstarrten§§), vier Bittermandel-

*) Pharm. Ztg. **28**, 335.

) Siehe Druckfehlerberichtigung Pharm. Ztg. **28, 345.

***) Pharm. Ztg. **28**, 345.

†) Pharm. Ztg. **28**, 388.

††) Mittheilungen über das Laboratorium für Waarenkunde an der Wiener Handelsakademie durch Zeitschr. d. Oesterr. Apotheker-Vereins **21**, 358, 533.

†††) Pharm. Ztg. **28**, 530.

§) Pharm. Centralhalle **25**, 55.

§§) d. h. die Oberfläche des Oelgemisches beim Schiefhalten der Eprouvette ihre Lage nicht mehr änderte.

öle erstarrten in $2^1/_2$—$9^1/_2$ Stunden, ein Oel aus etwa 20 Jahre alten bitteren Mandeln war nach 3 Tagen zu $^1/_3$ erstarrt, während Aprikosenkernöl (Pfirsichkernöl des Handels) in $2^1/_2$ Stunden erstarrt war. Bei + 10° C. erstarrten die vier Oele aus süssen Mandeln innerhalb 10—51 Stunden, die vier ersterwähnten Oele aus bitteren Mandeln in 27—72 Stunden, das Oel aus 20jährigen bitteren Mandeln gar nicht und Pfirsichkernöl in 7 Stunden. Bei 20° C. beanspruchten die Oele aus süssen Mandeln 26—50 Stunden, aus bitteren 48—80 Stunden zum Erstarren. Mehrere Sorten von käuflichem Sesam-, Arachis-, Oliven- und Pfirsichkernöl erstarrten gleichfalls vollkommen. Durch öfteres (stündliches) Durchschütteln des Oelgemisches kann die zum Erstarren der Elaïdinschicht nothwendige Zeit erheblich abgekürzt werden. Die Farbe des Gemenges der Mandelöle mit der vorgeschriebenen Säure war bei sieben von den neun untersuchten Oelen weiss, Oel aus kleinen bitteren Candiamandeln zeigte einen ganz schwachen Stich nach Rosa, das Oel aus 20jährigen Mandeln einen solchen in's Grüne. Die sich unten abscheidende Säure war bei allen Mandelölen absolut farblos. Sesam-, Arachis-, Oliven- und Aprikosenkernöl nahmen beim Schütteln mit Säure sofort eine dunkelgelbe bis orange Farbe an, auch besass die sich abscheidende Säure eine gelbe bis dunkelgelbe Färbung.

Zur Kenntniss des Kümmelöles hat F. A. Flückiger*) eine Abhandlung veröffentlicht, auf welche hier nur aufmerksam gemacht werden kann, da sie das analytische Gebiet lediglich streift.

Bezüglich Unterscheidung des Oleum Eucalypti aus den Blättern von Eucalyptus globulus, welches jetzt medicinisch vielfach verwendet wird, von dem minderwerthigen Oleum Eucalypti australe macht E. Merck**) Angaben. Das echte Oel besitzt einen angenehm rosenartigen Geruch. Dasselbe ist wie die daraus dargestellten Präparate schwach rechtsdrehend oder optisch inactiv, es löst sich wie das aus demselben dargestellte Eucalyptol in 90procentigem Spiritus in jedem Verhältniss, verpufft nicht mit Jod, färbt sich beim Stehen mit Natrium gelblich und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,900—0,925. Das Oleum Eucalypti australe besitzt einen an Terpentinöl erinnernden Geruch, ist stark linksdrehend, in 90procentigem***) Weingeist so wenig löslich, dass

---

*) Arch. d. Pharm. **222**, 361.

) Bericht für Februar 1884, durch deutsch-amerikan. Apothekerzeitung **5, 48.

***) Diese Stärke muss innegehalten werden, denn in absolutem Alkohol ist auch das australische Oel leicht löslich.

selbst eine 1:15 hergestellte Lösung noch schwach trübe ist, verpufft mit Jod, färbt sich beim Stehen mit Natrium roth und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,860—0,870. Eucalyptol gibt die für das Oleum Eucalypti verum angeführten Reactionen. Das Eucalyptol purissimum von Merck besass einen Siedepunkt von 170—173° C. und ein specifisches Gewicht von 0,910—0,920 bei 15° C.; es ist wasserhell und zeigt einen sehr angenehm erfrischenden Geruch.

Menthol, welches in Gestalt sogenannter Migränestifte jetzt vielfach in den Handel gebracht wird, untersucht man nach E. Mylius*), indem man von der Masse, welche grosskrystallinisch durchscheinend, nicht kreidig aussehen soll, etwas abschabt. Hierbei muss die Masse salzartig spröde, nicht wachsartig oder fettartig erscheinen. Der Schmelzpunkt des Abgeschabten muss scharf erkennbar plötzlich eintreten und darf nicht über 38° C. liegen (Menthol schmilzt bei 36°). Alkohol muss die Schabsel sofort lösen.

Ueber die Zusammensetzung von Asphalt hat Delachanal**) Mittheilungen gemacht. Ich begnüge mich auf das Original, welches speciell Analytisches nicht enthält, aufmerksam zu machen. Dasselbe gilt von der durch C. Engler***) ausgeführten Untersuchung des Bentheimer Asphaltes.

Untersuchungen über Kerosine (und Kerosinlampen) hat J. Biel†) veröffentlicht. Derselbe bedient sich, wie nach ihm auch Engler††) und Beilstein†††) seit Jahren der Destillationsmethode. Die nach Vereinbarung mit ihm seitens der Gebrüder Nobel ihren Chemikern gegebene Vorschrift lautet: Die Untersuchung des Kerosins durch fractionirte Destillation geschieht aus einem gewöhnlichen gläsernen Rundkolben von 500 *cc* Rauminhalt, in welchen 250 *g* Kerosin gewogen werden. Der Kolben wird dicht mit dünner Messinggaze (oder Glaswolle) eingehüllt um ihn vor übermässiger Abkühlung zu bewahren und mit

---

*) Pharm. Centralhalle **25**, 131.

) Journ. de Pharm. et de Chim. [5. série] **8, 531; Arch. der Pharm. **222**, 122.

***) Dingler's polyt. Journal **250**, 265.

†) Pharm. Zeitschr. f. Russland **23**, 97.

††) Post, Chemisch-technische Analyse, 1881.

†††) Diese Zeitschrift **22**, 313; die Methode Biel's ist im Wesentlichen dieselbe, wie Beilstein sie veröffentlicht hat; ich gebe dieselbe hier besonders wegen der genauen Regeln über Länge des Dephlegmators und Stand der Thermometerkugel etc. wieder.

einem Glinski'schen Dephlegmator mittlerer Grösse d. h. von $^3/_8$ engl. Zoll Durchmesser und $12^3/_4$ engl. Zoll Länge und mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Das Thermometer wird derart im Dephlegmator befestigt, dass die Quecksilberkugel gerade vor die Ausgangsöffnung zu stehen kommt. Um plötzliche Temperaturerniedrigungen zu vermeiden, wird die ganze Röhre des Dephlegmators mit einer leinenen Binde leicht umwickelt, hierauf der Kolben mit einer gleichmässig und ruhig brennenden Lampe erhitzt. Bis 150° C. gehen die »leichten Kohlenwasserstoffe« über; die Destillation derselben scheint beendet, wenn im Laufe einer Minute nicht mehr als 10 Tropfen übergehen.*) Zwischen 150 und 270° geht das »Normal-Kerosin« über, das Gewicht des Rückstandes im Kolben wird als »Schwere Oele« bezeichnet.

Bezüglich der vom Verfasser mit Lampen angestellten Versuche wird hier auf das Original Bezug genommen, da dieselben Analytisches nicht bringen. Dasselbe gilt von Wilh. Thörner's**) Versuchen über die Leuchtkraft verschiedener Petroleumsorten und Lichteffect, sowie Oelverbrauch der gebräuchlicheren Lampensysteme.

Den Nachweis des Cumols führte C. Engler***) speciell bei seiner bemerkenswerthen Untersuchung des Petroleums der Terra di Lavore, indem er durch wiederholte Rectification die (etwa 1 % betragenden) Antheile isolirte, welche zwischen 140 und 210° siedeten. Schüttelt man dieselben wiederholt mit dem dritten Theile ihres Volumens an Salpeter-Schwefelsäure (Verhältniss 1 : 2) durch, so bildet sich nach 10—14 Tagen an der Grenze beider Flüssigkeiten eine geringe, gelblich-krystallinische Abscheidung, die sich identisch erwies mit der Nitroverbindung, welche besonders aus pennsylvanischem Petroleum in grösseren Mengen erhalten werden kann, und die als ein Gemisch von Trinitropseudocumol und Trinitromesitylen erkannt ist.

Engler erhielt durch Destillation des genannten Rohpetroleums hochsiedende, sehr dickflüssige Destillate von aussergewöhnlich hohem specifischem Gewicht. Der über 290° siedende Antheil (76 %) zeigte nach seiner Zerlegung in 5 Fractionen für jede dieser Fractionen, mit

*) Biel hält bei seinen Untersuchungen darauf, dass das Thermometer in der Minute nicht mehr als 2° C. steigt; bei 150° fängt das Thermometer an schnell zurückzugehen, wenn man die Flamme nicht vergrössert.

) Chemiker-Zeitung **8, 876.

***) Dingler's polyt. Journal **250**, 316. In Engler's Laboratorium ist Cumol bisher in sämmtlichen darauf untersuchten Petroleumsorten (Pennsylvanien, Galizien, Baku, Elsass) nachgewiesen worden.

dem Siedepunkt steigend 0,9289; 0,9472; 0,9550; 0,9714; 0,9770 specifisches Gewicht bei 18,5 ° C., während nach Engler's Beobachtungen schwerstes Cylinderöl nicht über 0,93, sehr dicke russische Maschinenöle 0,91—0,92 specifisches Gewicht zeigten. Diese Daten dürften bei einschlägigen Untersuchungen von Interesse sein.

Nach D. Mendelejeff's*) Versuchen nimmt das specifische Gewicht der Destillate von Erdöl (aus Baku) nicht immer mit dem Siedepunkt zu. Für den zwischen 29 und 30° siedenden Antheil ist das specifische Gewicht 0,626, bei 56° = 0,675, bei 62° = 0,672, bei 80° = 0,7483, bei 90° = 0,7337, bei 100° = 0,7609, bei 110° = 0,7539, bei 120° = 0,7659, bei 140° = 0,7807 und bei 150° = 0,7908. Die Coëfficienten der Veränderungen des specifischen Gewichtes verhalten sich ähnlich. Für den bei 80° siedenden Antheil ist derselbe — 0,00093, bei 86° — 0,00086, bei 90° — 0,00084, bei 98 — 0,00086, bei 100° — 0,00088, bei 110°—0,00081, bei 114°—0,00079; weiterhin nimmt diese Grösse ganz allmählich ab.

Den Nachweis aromatischer Kohlenwasserstoffe in Erdöldestillaten führt G. Gustavson**), indem er 1—2 *g* Brom in einem Probirröhrchen unter Abkühlung mit 10—15 *mg* Aluminium versetzt und zu dem gebildeten Aluminiumbromid 1—2 *cc* des zu untersuchenden Erdöles fügt. Man giesst das Gemisch auf ein Uhrgläschen und lässt vorsichtig verdunsten, worauf die nadelförmigen Krystalle der eventuell gebildeten Benzol- und Toluolderivate zurückbleiben.

Schliesslich müssen hieran anschliessend die Untersuchungen von Erdöl noch erwähnt werden, welche E. Johanson***) ausgeführt hat; dieselben enthalten kein neues analytisches Verfahren.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl wird nach Stead†) 1 *g* des Untersuchungsobjectes im bedeckten Becherglase mit 12 *cc* Salpetersäure (1,20 spec. Gew.) übergossen und auf 90—100 ° C. erwärmt, wodurch in etwa 10 Minuten Lösung erfolgt. In gleicher Weise wird eine Probe Normaleisen von bekanntem Kohlenstoffgehalte behandelt, und zu jeder Probe alsdann 30 *cc* Wasser und 13 *cc* Natronlösung (von 1,27 spec. Gew.) gefügt.

*) Journal der russischen chem. Gesellsch. 1883 S. 189 durch Dingler's polyt. Journal **250**, 171.

**) ebendaselbst.

***) Pharm. Zeitschr. f. Russland **23**, 266.

†) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **42**, 451.

Nach gutem Umschütteln verdünnt man auf 60 *cc*, filtrirt durch trockne Filter und vergleicht die Farbenintensität der Lösungen, welche proportional ist dem Kohlenstoffgehalte. Die anzuwendende Salpetersäure muss chlorfrei sein, da sonst die durch Einwirkung der Salpetersäure allein aus dem Kohlenstoffgehalt des Eisens gebildete färbende und in Natron mit besonders intensiver Färbung lösliche Substanz zerstört wird.

Im Allgemeinen gibt diese Methode nach dem Verfasser recht befriedigende Resultate, doch zeigten einige Stahlsorten eine viel gelbere Färbung als andere. Dies rührt von der Entstehung zweier verschieden färbender Substanzen*) her, die sich trennen und in fast reinem Zustande darstellen lassen; die eine ist hellgelb, dem Kaliumchromat ähnlich, die andere dunkel braunroth. Bei einigen Stahlsorten wiegt die eine vor, bei anderen die zweite. Die Vergleichung der Farbenintensitäten kann natürlich auf irgend einem der bekannten Wege geschehen. Verfasser empfiehlt zu derselben das von ihm construirte Chromometer, bezüglich dessen hier jedoch nur auf das Original verwiesen werden kann.

Einige Nachträge zu seinen früheren Angaben über colorimetrische Kohlenstoffbestimmung im Eisen hat auch V. Eggertz**) veröffentlicht. Ich verfehle nicht, auf dieselben aufmerksam zu machen.

Untersuchungen des kohligen Rückstandes einer Lösung von Stahl in Kupferchlorid-Chlorammonium hat Andrew A. Blair***) ausgeführt. In dem 144 Stunden bei 100° C. getrockneten Rückstande fand er:

Kohlenstoff	64,30	%	
Wasser	20,28	«	
Sauerstoff	8,86	«	(direct bestimmt)
Chlor	3,76	«	
Stickstoff	0,45	«	
Asche	2,45	«	
	100,10	%	

*) Auch Sp. Parker (diese Zeitschrift **22**, 608; Chem. News **42**, 88) hat zwei verschiedene Färbungen der nach dem ursprünglichen Verfahren (saure Lösung) erhaltenen Kohlenstofflösung beobachtet, nämlich die „gelbe“, bei welcher die erhaltenen Resultate mit der Gewichtsanalyse übereinstimmen, und die „braune“, bei welcher die colorimetrischen Resultate zu hoch ausfallen. Bei einiger Uebung soll man die Grösse dieses Fehlers schätzen können.

) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **42, 435. Vergleiche diese Zeitschrift **2**, 434; **10**, 245; **22**, 456, 608.

***) American Chemical Journal **3**, 241.

Eine andere Portion des Rückstandes verlor, im Wasserstoffstrom erhitzt, 39,29 %, wovon jedoch nur 12,54 % Wasser waren. Oelige oder theerartige Materien bildeten sich hierbei nicht. Der Rückstand war nicht krystallinisch und enthielt 57,84 % Kohlenstoff und 2,91 % Asche.

Eine Verunreinigung der käuflichen Schwefelsäure mit Selen haben H. Drinkwater*), sowie James Hamilton**) bemerkt. Bei Prüfung einer Probe im Nitrometer wurde das Selen als braunes, die Oberfläche des Quecksilbers bedeckendes Pulver (Selenquecksilber) abgeschieden, welches vor dem Löthrohr als Selen sich zu erkennen gab. Das Selen wurde aus der verdünnten Säure durch Schwefelwasserstoff zwar gefällt, konnte jedoch dann nicht von dem mitgefällten Schwefelarsen getrennt werden. Zur Abscheidung des Selens empfiehlt Drinkwater die schweflige Säure, ohne jedoch genaue Vorschriften zu geben. Ein Selengehalt macht die betreffende Schwefelsäure untauglich für Messingarbeiter, da dieselbe Messing schwärzt; von grösster Wichtigkeit ist die Verunreinigung jedoch für die Mineralölfabriken, welche solche Säure ebensowenig brauchen können, als ein salpetersäurehaltiges Präparat. Hamilton glaubt, dass sich bei Anwendung selenhaltiger Säure zur Reinigung der Braunkohlen-Destillations-Producte Selen-Olefine bilden, welche beim Waschen mit Soda in Natrium-Selen-Olefine übergehen, welch letztere dann an der Luft Röthung und Bräunung der Producte bewirken. Die so gefärbten Producte können durch Destillation nicht wieder farblos erhalten werden.

Ueber die Analyse der Sprengstoffe hat W. Hampe***) eine sehr ausführliche Arbeit veröffentlicht. Zur Methode der Stickstoffbestimmung nach Filipp Hess,†) welche darauf beruht, dass das zu untersuchende Nitroglycerin durch alkoholische Kalilauge denitrirt und der gebildete Salpeter nach dem Verfahren von Schulze††) oder von Siewert†††)

*) The Analyst **8**, 63, 241.

) The Analyst **8, 85.

***) Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuss. Staate Bd. **31**, vom Verfasser eingesandt. Siehe auch Chemiker-Zeitung **7**, 937.

†) Diese Zeitschrift **13**, 257.

††) Durch Messen des entwickelten Stickoxydgases; vergleiche diese Zeitschrift **9**, 401; **11**, 313; **13**, 260; **16**, 291; **21**, 137, 452.

†††) Durch Umwandlung der Nitrate in Ammoniak mittelst nascirenden Wasserstoffs in alkalischer Lösung; vergleiche diese Zeitschrift **2**, 14, 75, 400; **10**, 334; **17**, 282.

bestimmt wird, bestätigt Verfasser die Bemerkung von Ador und Sauer,*) dass bei Einwirkung der Kalilauge ein Stickstoffverlust durch Ammoniakentwickelung eintreten kann. Um den hierdurch entstehenden Fehler zu vermeiden, richtete er seinen Apparat so ein, dass auch das hier frei werdende Ammoniak aufgefangen wurde und zur Berechnung kam. Zu diesem Zwecke löste er 0,5 *g* Sprenggelatine in einer Retorte mit schräg aufwärts gerichtetem Schnabel in so viel Aetheralkohol (1 Alkohol, 2 Aether) als zur Lösung erforderlich war, verband den Retortenschnabel mit 2 titrirte Säure enthaltenden Gefässen, brachte in die Retorte (durch den Tubulus) 10 *g* Aluminium in erbsengrossen Stücken, liess durch ein mit Absperrhahn versehenes, in den Tubulus eingefügtes Trichterrohr eine Lösung von 16—20 *g* Kalihydrat in 80procentigem Weingeist zufliessen und schloss dann sofort den Hahn des Trichterrohrs. Zur Mässigung der anfangs stürmischen Reaction wurde die Retorte abgekühlt, einige Stunden sich selbst überlassen, schliesslich auf dem Wasserbade erwärmt, wobei durch das Trichterrohr mittelst eines Gasometers Luft durch den ganzen Apparat geleitet wurde. Der Retorteninhalt wurde — schliesslich vorsichtig über der Flamme — bis fast zur Trockne verdunstet, durch das Trichterrohr Wasser oder Kalilauge nachgegossen und weiter destillirt. Der Retorteninhalt hielt jedoch hartneckig Ammoniak zurück, so dass auch bei dieser Modification des Verfahrens die Resultate um 0,33—0,79 % zu niedrig ausfielen.

Bei allen Analysen, welche ein Lösen des Sprengstoffes in concentrirter Schwefelsäure erfordern, ist zu berücksichtigen, dass diese Lösung vom Augenblicke der Darstellung an Salpetersäure abdunstet, so dass also Stoffe wie Sprenggelatine oder die bei der Extraction mit Aether zurückbleibende Schiessbaumwolle, welche längere Zeit zur Lösung bedürfen, auf diesem Wege nicht analysirt werden können.

Die Zersetzung von Trinitroglycerin mit Zinnchlorür in stark salzsäurehaltiger Flüssigkeit bei Luftabschluss und Zurücktitriren mit Jodlösung gab stets zu niedrige und nicht übereinstimmende Resultate.

Die nitrometrischen Methoden**) geben nach Hampe recht gute Resultate. An dem Apparat nach Walther Hempel***) schaltet Hampe jedoch in den Kautschukschlauch, welcher die Röhren a und b (Fig. 2 Bd. **20** p. 84 dieser Zeitschrift) verbindet, ein T-Rohr ein, an dessen

*) Diese Zeitschrift **17**, 153.

) Siehe diese Zeitschrift **1, 307; **8**, 496; **19**, 85, 207; **20**, 82; **22**, 128.

***) Diese Zeitschrift **20**, 82.

Abflussrohr er mittelst Gummischlauchs einen Quetschhahn anbringt, durch welchen man den Abfluss des Quecksilbers in ein untergestelltes Schälchen ganz in der Gewalt hat und mit grosser Leichtigkeit die Quecksilbersäule im Rohr a reguliren kann. Zur Beurtheilung, ob die Quecksilberkuppen in den Röhren a und b genau in gleiches Niveau gebracht sind, dient ein mit Hülfe der Libelle horizontal gestelltes Lineal dicht vor den beiden neben einander stehenden Röhren; zum Ablesen verwendet man zweckmässig ein kleines Fernrohr. Hampe hat bei der Analyse von Salpeter mittelst des Hempel'schen Nitrometers, nach dem Zugiessen von Schwefelsäure zu dem in k (diese Zeitschrift Bd. 20 S. 84 Fig. 2) befindlichen Untersuchungsobject die Bildung fester Krusten beobachtet, die durch noch so kräftiges Schütteln des Entwickelungsgefässes nicht entfernt werden konnten und somit der völligen Zersetzung entgingen; ähnlich verhielt sich Sprenggelatine und selbst Schiessbaumwolle. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes beschickt er das Gefäss k nur mit 4—5 *cc* concentrirter Schwefelsäure, wiegt das Untersuchungsobject in einem flachen Platinlöffelchen ab und befestigt letzteres an dem Gefäss k, indem er den abwärts gebogenen Stiel des Löffelchens in zwei um k gelegte Ringe aus Platindraht festklemmt. Dadurch, dass bei dieser Anordnung die Mischung der Schwefelsäure mit der Substanz erst im Apparate selbst erfolgt und bis zum völligen Füllen und Verschliessen desselben nur eine sehr kurze Zeit gehört, wird auch der kleinste Verlust an Salpetersäure durch Abdunsten vermieden. Unterbricht man beim Füllen den Zufluss des Quecksilbers, bevor die Schwefelsäure die Substanz berührt, so kann man mit grosser Ruhe den Apparat auf völlig luftdichten Verschluss prüfen. Von Salpeter oder Schiesspulver wiegt man zur Prüfung in diesem Apparat circa 0,2 *g* ab; die Zersetzung erforderte $1^1/_2$ Stunden, bis zum Ueberfüllen in die Messbürette liess man noch 2 Stunden stehen. Die Genauigkeit der nitrometrischen Bestimmung wird durch einen Kochsalzgehalt des Salpeters nicht beeinträchtigt. Sprenggelatine wird von Schwefelsäure nur sehr langsam gelöst, man muss sie deshalb vor dem Trocknen in möglichst feine Scheibchen schneiden und etwa 24 Stunden im Nitrometer stehen lassen, bevor man das Stickoxydgas überfüllt. Abzuwiegende Menge 0,2—0,3 *g*. Schiessbaumwolle muss ihrer voluminösen Beschaffenheit halber in das Zersetzungsgefäss *c* direct eingewogen werden; namentlich bei Analyse der aus Sprenggelatine abgeschiedenen Schiessbaumwolle dringt die Schwefelsäure nicht genügend in die zahlreichen Hohl-

räume derselben ein, es bleibt Luft zurück, deren Stickstoffgehalt dem entwickelten Stickoxydgase beigemengt bleibt, demnächst bestimmt und in Abzug gebracht werden muss. Gelatine-Dynamite enthalten etwas Natriumcarbonat und entwickeln daher auch Kohlensäure, deren Absorbirung durch Kali, bezw. Bestimmung durch Absorption des Stickoxydes mittels einer Anreibung von Eisenvitriol in Schwefelsäure keine ganz be- befriedigenden Resultate gab. Die Hempel'sche Methode ist nach Hampe bequem, leicht auszuführen und gewährt grosse Genauigkeit der Stickstoffbestimmung bei allen Substanzen, welche im Nitrometer ausschliesslich Stickstoffoxyd entwickeln. Der Umstand, dass dies bei gleichzeitiger Entstehung von anderen Gasen (Kohlensäure etc.) im Nitrometer nicht mehr der Fall ist, sowie dass die Anschaffungskosten für Nitrometer und Quecksilber nicht unbeträchtliche sind, veranlasste Hampe die Analyse von salpetersauren Salzen u. s. w. zu basiren auf deren Zerlegung mittelst concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber, vollständige Ueberführung der gebildeten Oxydationsproducte des Stickstoffs mittelst Sauerstoffs und Wasserstoffsuperoxyds in Salpetersäure und acidimetrische Bestimmung der letzteren. Zur Ausführung dient der Fig. 64—67 abgebildete Apparat. o m ist ein gewöhnlicher Geissler'sche Kohlensäureapparat, an welchem man die äussere Glaswand des Hahnes bei (Fig. 65) genau in der Mitte des Canales b rechtwinklig zu diesem an der einen Seite durchbohrt und das eine Ende des Hahngriffs so weit abgefeilt hat, dass eine Oeffnung entstanden ist, welche mittelst des inneren Hohlraumes mit der Oeffnung c, nicht aber mit b communicirt. n ist ein Medicinglas von etwa 500 *cc* Inhalt, das mit der Oeffnung nach unten in ein passendes Becherglas v schräg gestellt ist. Die Glasröhre f führt bis zur höchsten Stelle dieses Medicinglases. Der Kork k muss von vorzüglicher Qualität und aussen mit Siegellack überzogen sein. Der Kautschukschlauch g muss sehr dickwandig sein und eine vorzüglich gute Naht besitzen. Zur Ausführung einer Bestimmung

Fig. 64.

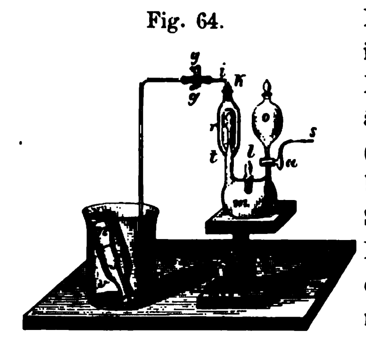
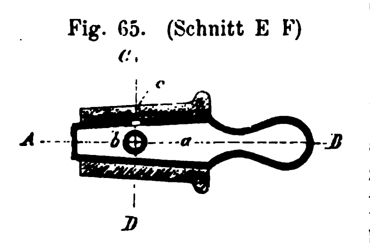


Fig. 65. (Schnitt E F)



bringt man etwa 1 *g* Substanz durch den Tubulus l in das Gefäss m des völlig trocknen Apparates. Man schliesst l, befestigt die Röhre i mittelst des Korks k am Apparate, stellt den Hahn a so,

Fig. 66. Schnitt C D)



dass die Bohrung c mit m communicirt und verdrängt die im Apparate befindliche Luft durch trocknen Sauerstoff. Inzwischen misst man in das Becherglas v mittelst einer Bürette so viel Wasserstoffsuperoxyd*) ab, dass die Menge desselben hinreichend ist, um den in der Probe enthaltenen Stickstoff aus der Form $N_2\Theta_3$ in $N_2\Theta_5$ überzuführen. v füllt man mit destillirtem Wasser.**) Man steckt nun an den Kautschukschlauch g ein Röhrchen und saugt, so dass das Wasserstoffsuperoxyd in die Medicinflasche n steigt und schliesst, sobald die Flüssigkeit die Spitze des Rohres f erreicht hat, den Quetschhahn. Nunmehr verbindet man g mit i und öffnet den Quetschhahn. Sobald jetzt nach n 250 *cc* Sauerstoff übergetreten sind (was durch eine entsprechend angebrachte Marke ersichtlich ist), unterbricht man durch eine geringe Drehung des Hahnes a den Sauerstoffstrom ohne jedoch m mit o in Verbindung zu setzen. Nachdem man in o 15 *cc* reine concentrirte Schwefelsäure gegossen, öffnet man den Quetschhahn, lässt die Schwefelsäure aus o durch die Bohrung b vorsichtig nach m ab-

Eig. 67. (Schnitt A B)

*) Das erforderliche Reagens wird bereitet, indem käufliche 3—4procentige Lösung zur Reinigung mit so viel schwefelsaurem Eisenoxyd versetzt wird, dass eine kleine Probe beim Uebersättigen mit Ammoniak keinen rein weissen Niederschlag von Phosphat mehr gibt, sondern röthlich gefällt wird. Man versetzt nun vorsichtig mit Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt und säuert das Filtrat ganz schwach mit äusserst verdünnter Schwefelsäure an. 1 *l* der so gereinigten Flüssigkeit reicht noch zu 25—30 Analysen aus. Man bestimmt nun in 50 *cc* nach dem Aufkochen genau die Acidität und in 25 *cc* durch Titriren mit Kaliumpermanganat in stark schwefelsaurer Lösung das Wasserstoffsuperoxyd. 1 *g* Substanz wird, selbst wenn reines Trinitroglycerin vorliegt, nur 30 *cc* eines 1½procentigen Wasserstoffsuperoxydes erfordern.

**) Eine grössere Menge desselben muss, mit Phenolphtaleïn versetzt, durch den ersten Tropfen Natronlauge roth werden.

fliessen und sperrt, ehe dies noch gänzlich geschehen ist, den Zufluss durch eine entsprechende Drehung von a wieder ab. Zur vollständigen Lösung eines Grammes erfordert Sprengöl etwa $^1/_2$ Stunde, wenn man öfter umschüttelt, Salpeter oder Gelatine-Dynamit circa $1^1/_2$ Stunden, Schiesswolle aus Sprenggelatine 3 Stunden, Sprenggelatine ewa 12 Stunden. Ist völlige Lösung erfolgt, so füllt man das Gefäss o mit Quecksilber, lässt dieses zum Theil nach m abfliessen, verschliesst o mit dem Glasstöpsel und schüttelt kräftig. Nach etwa $1—1^1/_2$ Stunden tritt lebhafte Gasentwickelung ein; bei häufigem Schütteln reicht jetzt etwa 1 Stunde aus zur Vollendung der Reaction. Bei Schiesswolle aus Gelatine dauert dieselbe länger und man muss, sobald die erste Periode der Entwickelung von Stickoxydgas vorüber ist, das Entwickelungsgefäss m schwach erwärmen. Sobald sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen, führt man mittelst Durchleitens reiner, trockner Kohlensäure von a durch m und r alles Stickoxydgas in das Medicinglas n über, wo dessen Umwandlung in Salpetersäure erfolgt. Von Zeit zu Zeit unterbricht man den Kohlensäurestrom, um der Absorption der Kohlensäure in n genügende Zeit zu lassen. Durch mässiges Erwärmen der Gefässe m und wird die Ueberführung vervollkommnet. Schliesslich lässt man den Apparat bei geschlossenem Quetschhahn q über Nacht stehen, hebt alsdann das Medicinglas aus dem Becherglase, spült es wie die Röhren f und i nebst dem Gummischlauch g quantitativ in letzteres ab, koch die etwa $^3/_4$ Liter betragende Flüssigkeit $^1/_4$ Stunde lang zur Entfernung der Kohlensäure, lässt erkalten, versetzt mit 8 Tropfen Phenolphtaleïn-Lösung*) und titrirt mit Natronlauge bis zur eben eintretenden Rothfärbung. Zieht man von dem hierzu verbrauchten Volumen das zur Sättigung der Säure des Wasserstoffsuperoxydes erforderlich gewesene ab, so entspricht der Rest der Menge gebildeter Salpetersäure, beziehungsweise dem Stickstoffgehalte der Probe.

Die Bestimmung des Nitoglycerins**) in Sprengmitteln bewirkt Hampe durch Extraction derselben mit Hülfe weingeistfreien Aethers***) im Soxhlet'schen Extractionsapparat. Statt der sonst üblichen Papier-

*) 1 Th. Phenolphtaleïn, 30 Th. Alkohol.

) Bezüglich weiterer Angaben über die Analyse der Sprengmittel vergleiche Filipp Hess, diese Zeitschrift **21, 449.

***) Zur Darstellung wird käuflicher Aether eine Zeit lang über gebranntem Marmor stehen gelassen, dann abdestillirt, das Destillat mit Natriumstückchen am Rückflusskühler erwärmt, bis sich keine Gasentwickelung mehr zeigt und schliesslich der Aether vom Natrium abdestillirt.

hülle wendet er jedoch ein unten verjüngtes und mit einem Asbest- oder Glaswollfilter versehenes Glasröhrchen an, welches leichter getrocknet und gewogen werden kann, als eine Papierhülle; dasselbe fasst bequem 10—12 *g* Gelatine oder Dynamit. Vor dem Hineinbringen muss die Substanz schon über Schwefelsäure getrocknet sein; die gefüllte, gewogene Röhre bringt man nochmals unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, wiegt wieder u. s. w. bis zum constanten Gewicht. 10 *g* Sprenggelatine erfordern etwa fünfstündige, 10 *g* Gelatine-Dynamit dreistündige Extraction. Nach dem Verjagen des Aethers trocknet man sowohl den extrahirten Rückstand als auch das Nitroglycerin unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht. Das Gewicht des gewonnenen Nitroglycerins ist durch Verdunstung desselben stets etwas kleiner, als dem Gewichtsverlust der extrahirten Substanz entspricht.

Bestimmung der Schiesswolle. Sprenggelatine hinterlässt nach der Extraction des Nitroglycerins nur Schiesswolle, Gelatine-Dynamite dagegen geben einen Rückstand, der ausserdem noch Salpeter, Soda und Holzmehl enthält. Derselbe wird mit Wasser behandelt, das rückständige Gemisch von Cellulose und Schiesswolle bei 60° C. getrocknet, gewogen und jetzt die Schiesswolle durch Digestion etc. mit Aetheralkohol (1 Alkohol, 2 Aether) von der Cellulose getrennt.*) Letztere kann durch Auskochen mit Schwefelnatrium (nach Hess) auf einen Gehalt der in Aether unlöslichen Trinitrocellulose geprüft werden. In der wässrigen Lösung lassen sich Soda und Salpeter bestimmen. Die Extractionen mit Wasser und Aetheralkohol nimmt man am besten so vor, dass man den Rückstand aus dem unten mit Filter versehenen Extractionsrohre vorsichtig in ein Becherglas überführt ohne das Filter zu verletzen, hier mit dem Lösungsmittel einige Stunden stehen lässt und dann durch das ursprüngliche Glaswollfilter wieder abfiltrirt. Salpeter und Soda werden nach bekannten Methoden bestimmt; schliesslich wird im erhaltenen Holzmehl der Aschengehalt ermittelt.

Ueber Zusammensetzung und Analyse des Weldonschlammes sind den in dieser Zeitschrift (**20**, 136, 583) citirten Arbeiten noch Veröffentlichungen von John Pattinson,**) Laidler,***) Glen-

*) In dem Gemenge von Cellulose und Schiesswolle lässt sich weder im Nitrometer noch nach Hampe's Methode der Stickstoffgehalt direct feststellen.

) Chemical News **41, 179.

***) Chemical News **41**, 180.

dinning*) und Lunge**) gefolgt, auf welche aufmerksam zu machen ich nicht verfehle.

Zur Untersuchung der Blutlaugensalzschmelze hat K. Zulkowsky†) ein im Fabrikbetriebe bereits angewendetes Verfahren so umgearbeitet, dass dasselbe nunmehr wissenschaftlich genaue Zahlen gibt. Zur Ausführung einer Ferrocyanbestimmung bereitet man sich eine Halbnormal-Lösung von Kaliumzinksulfat, misst von derselben je nach Umständen 10—25 *cc* ab, verdünnt mit 20—40 *cc* Wasser, erhitzt zum Kochen und lässt die blutlaugensalzhaltige Flüssigkeit einlaufen, bis ein Tüpfelversuch ††) eben den Ueberschuss des letzteren anzeigt. Ein zweiter Versuch dient zur genauen Ermittelung. Sollte das Volumen der zuzusetzenden Ferrocyanlösung so gross sein, dass eine erhebliche Abkühlung der Flüssigkeit eintritt, so muss dieselbe vor Beendigung der Titrirung wieder erhitzt werden. Die Zersetzung folgt in heisser Lösung der Gleichung:

$$10\,Zn\,SO_4 + 7\,K_4\,Fe\,Cy_6 = 10\,K_2\,SO_4 + \left(\frac{(5\,Zn_2\,Fe\,Cy_6 + 2\,K_4\,Fe\,Cy_6)}{\text{Zinkniederschlag}}\right).$$

1 *cc* Halb-Normal-Zinklösung entspricht hiernach theoretisch 0,07385 *g* krystallisirtem Blutlaugensalz. Zur Erzeugung der Endreaction ist jedoch für je 1 *cc* Flüssigkeitsvolum rund 0,5 *mg* Blutlaugensalz erforderlich. Hieraus berechnet sich für den speciellen Fall leicht der erforderlich gewesene Ueberschuss, um welchen das nach der Zersetzungsgleichung berechnete Gewicht des Blutlaugensalzes also vergrössert werden

---

*) Chemical News **41**, 181.

) Chemical News **41, 181.

†) Dingler's pol. Journ. **249**, 168 u. f.; vom Verfasser eingesandt.

††) Derselbe wird ausgeführt, indem man mit dem Glasstabe einen Tropfen der Flüssigkeit auf Papier aufsetzt (nicht fallen lässt, weil sonst der Niederschlag zu sehr ausgebreitet würde). Die am Glasstabe hängende Flüssigkeit saugt sich in das Papier ein, während der in derselben suspendirte Zinkniederschlag in der Mitte des entstehenden Flecks als weisser Kern zurückbleibt. Hat der Flüssigkeitsring eine Breite von mindestens 7 *mm* erreicht, so wird daneben ein Tropfen stark verdünntes Eisenchlorid gebracht. Eine am äussersten Umfange des ersten Fleckes entstehende blaue Zone zeigt Ueberschuss des Ferrocyans an. Es ist nothwendig, dem Flüssigkeitstropfen zur Ausbreitung Zeit zu lassen, denn kleine Spuren des Zinkniederschlages werden von demselben etwas fortgeschwemmt und könnten, da der Zinkniederschlag sich mit Eisenchlorid ebenfalls bläut, zu Täuschungen Veranlassung geben.

muss, um richtige Resultate zu erhalten. Will man diese Correctur umgehen, so bestimmt man den Titer der Zinklösung mit einer Blutlaugensalzlösung von bekanntem Gehalt und arbeitet stets bei derselben Verdünnung. Selbstverständlich kann diese maassanalytische Methode auch umgekehrt zur Bestimmung des Zinkes dienen. Die Bestimmung der Blutlaugensalzausbeute einer Schmelze geschieht, indem man 50 *g* grob zerstossene Schmelze im Becherglase mit 150 *cc* Wasser übergiesst. Sobald die eintretende beträchtliche Wärmeentwickelung nachgelassen hat, kann man die Flüssigkeit entweder 2 Stunden lang auf circa 40° erwärmen oder über Nacht stehen lassen. Der Inhalt des Becherglases wird hiernach in einen 250 *cc*-Kolben gespült, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, nach dem Umschütteln filtrirt und das Filtrat in eine Bürette gefüllt. Hierauf misst man in ein Becherglas 10 *cc* Halb-Normal-Zinklösung ab, setzt 20 *cc* Wasser und 5 *cc* verdünnte Schwefelsäure *) zu, erhitzt zum Kochen und lässt in die heisse Flüssigkeit allmählich unter jedesmaligem Umrühren die Schmelzelösung einlaufen; gegen das Ende der Operation muss die inzwischen etwas erkaltete Flüssigkeit nochmals erhitzt werden. Ist die Endreaction eingetreten, so erhält man in einem zweiten Versuche den genaueren Werth. Mit dem Zinkniederschlage fällt etwas Schwefel, welcher ersteren einhüllt und das Fortschwemmen des Niederschlages verhindert, so dass die Tüpfelprobe in diesem Falle keinen Täuschungen unterworfen ist. Wenn bei Darstellung des Blutlaugensalzes viel Schrenz verwendet wurde, so ist der beim Auflösen der Schmelze zurückbleibende Rückstand ziemlich bedeutend, Verfasser fand das Volumen desselben in einem Falle zu 8 *cc*; selbstverständlich müsste in solchem Falle eine entsprechende Correctur angebracht werden, falls genaue Resultate erforderlich sind.

Um den Gehalt der Schmelzelösung an R h o d a n k a l i u m zu bestimmen, versetzt man 50 *cc* derselben mit starker schwefliger Säure in reichlichem Ueberschuss und lässt $^1/_2$—1 Tag stehen. Hierbei scheidet sich Schwefel und etwas braune Masse ab, welche durch Zersetzung von Blausäure entstanden sein dürfte. Diese saure Flüssigkeit wird mit Zinkblumen (Zinkoxyd) neutralisirt, wodurch sich ein Theil des Ferrocyans als Zinkverbindung abscheidet. Den Rest desselben fällt man mit Zinksulfat und filtrirt ab. Das neutrale Filtrat kann auf

*) 1:5 verdünnt; dieser Zusatz ist nöthig zur Zersetzung des in der Schmelze vorhandenen Schwefelkaliums und kohlensauren Kalis.

dem Wasserbade eingeengt werden, ohne dass man einen Verlust an Rhodanwasserstoffsäure zu befürchten hat. Dasselbe wird mit schwefliger Säure und so viel Kupfervitriol versetzt, dass es deutlich grün wird. Setzt man weniger Kupfersalz zu, so entsteht gar keine Fällung. Der weisse Niederschlag von Kupferrhodanür wird nach dem Absetzen abfiltrirt, gewaschen,*) getrocknet und im Rose'schen Tiegel in Kupfersulfür umgewandelt. Durch Multiplication mit 1,223 erhält man aus dem letzteren die Menge des vorhanden gewesenen Rhodankaliums.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Methylalkohol in Aethylalkohol hat Van de Vyvere**) angegeben. Ich begnüge mich, dasselbe hier zu erwähnen.

Der Nachweis des Eosins auf der Faser***) soll durch Behandlung derselben mit einer concentrirten wässrigen Lösung (1 : 4) von schwefelsaurer Thonerde gelingen. Durch dieselbe werden in der Wärme die Farblacke der Cochenille und aller anderen natürlichen Roth gebenden Farbstoffe abgezogen, Theerfarben (Fuchsin, Corallin, Safranin) werden in Lösung gebracht, während Eosinroth beinahe völlig intact bleibt.

Werthbestimmung der Eichenrinde und der Galläpfel. Franz Musset†) gründet, wie Jean,††) die Gerbstoffbestimmung auf die Reaction zwischen Jod und Gerbstoff; seine Methode ist jedoch in der Ausführung von der Jean's gänzlich verschieden. Zur Einstellung der Jodlösung werden 0,07—0,1 *g* reinstes, bei 100° getrocknetes Tannin genau gewogen, in ein 50—60 *g* fassendes Medicinglas gebracht, welches etwa 20 *cc* warmes, luftfreies Wasser enthält, nach dem Auflösen mit 20 *cc* $^1/_{10}$ Jodlösung versetzt, gemischt, das Glas mit luftfreiem Wasser so voll gefüllt, dass die oberen Schichten dieses Wassers sich nicht mit der Jodlösung mischen und das Glas mit einem Kork luftdicht verschlossen. Auf luftdichten Verschluss muss gehalten werden, weil sich bei Luftzutritt die gebildete Jodwasserstoffsäure oxydirt und dadurch das Resultat unrichtig wird. Nachdem die Flasche über Nacht unberührt gestanden hat, wird ihr Inhalt in ein Becherglas entleert, mit Wasser

*) Das Waschwasser soll nur aufgegossen und nicht aufgespritzt werden, sonst läuft das Filtrat trübe durch.

) Arch. d. Pharm. **221, 870.

***) Färber-Zeitung durch Industrie-Blätter **20**, 328.

†) Pharm. Centralhalle **25**, 179.

††) Diese Zeitschrift **16**, 123; **18**, 116.

nachgespült und das freie Jod in der Weise zurücktitrirt, dass man Stärkekleister, darauf unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung zusetzt und nun sogleich wieder Jod bis zur Blaufärbung zufügt. Durch entsprechende Umrechnung erfährt man so den Wirkungswerth der Jodlösung gegen Tannin.

Zur Werthbestimmung der Eichenrinde wird eine Durchschnittsprobe von 15 *g* bei 100° getrocknet, hiervon 10 *g* abgewogen, in einem Literkolben mit luftfreiem Wasser übergossen, bis letzteres an den Kolbenhals reicht, der Kolben mit einem Stopfen lose verschlossen und in's Wasserbad gebracht. Nachdem der Kolbeninhalt die Temperatur des Bades angenommen hat und die Luft aus der Rinde entwichen ist, wird der Stopfen fest aufgesetzt und das Ganze mehrere Stunden heiss digerirt. Man lässt dann auf die Normaltemperatur erkalten, füllt bis zur Marke, schüttelt und filtrirt durch ein vollzuhaltendes Filter. Mittlerweile hat man drei Medicingläser bereit gestellt, No. 1 und No. 3 zu 150 *cc*, No. 2 zu 300 *cc* Inhalt. In den Gläsern No. 1 und 3 werden je 100 *cc* Eichenauszug mit 20 *cc* $^1/_{10}$ Jodlösung durch sanftes Schwenken*) gut gemischt, alsdann wie oben beschrieben mit luftfreiem Wasser vollgefüllt, verkorkt und unberührt bis zum Gebrauch stehen gelassen. Zur Füllung des Glases No. 2 verreibt man 4—5 *g* officinelles Zinkoxyd zart mit dem Eichenauszug, füllt das Gemenge ein, giesst das Glas mit Eichenauszug voll und lässt unter häufigem Schütteln 24 Stunden stehen. Der Rest des Eichenauszuges wird in Gläser zu 150 *g* gefüllt und reservirt. Nach 24 Stunden wird aus No. 2 eine kleine Probe völlig klar abfiltrirt und mit Leim oder essigsaurem Eisenoxyd auf Gerbsäure geprüft. Wird ersterer nicht gefällt, beziehungsweise entsteht durch letzteres keine merkliche Farbenveränderung mehr, so filtrirt man die Gesammtflüssigkeit durch ein doppeltes, grosses Filter und giesst das Durchlaufende so lange zurück, bis ein vollkommen klares Filtrat erhalten wird. Von diesem Filtrat bringt man 100 *cc* in ein Glas von 150 *g* Inhalt, welches nun mit No. 2 bezeichnet wird, fügt 20 *cc* $^1/_{10}$ Jodlösung zu, füllt auf und lässt wohl verkorkt über Nacht stehen. Nun wird der Inhalt von No. 1 in ein Becherglas entleert, mit Wasser nachgespült, unbekümmert um den Niederschlag mit Kleister versetzt und mit unterschwefligsaurem Natron

*) so dass kein Schaum entsteht, weil derselbe während der Versuchsdauer nicht wieder verschwindet.

zurücktitrirt. Die Entfärbung lässt sich hier schlecht erkennen, wesh: man einen Ueberschuss an unterschwefligsaurem Natron anwenden mu Man erfährt so die Menge des vom Eichenauszuge gebundenen Jo In gleicher Weise verfährt man mit dem Inhalt von No. 2 und erfä durch diesen Versuch die Jodmenge, welche durch die Eichenrind bestandtheile abzüglich der beiden Gerbsäuren gebunden wird. Zi man die bei No. 2 gefundene Jodmenge von der bei No. 1 ermittel ab, so entspricht die Differenz dem durch die beiden Gerbsäuren bundenen Jod.

Der im Glase No. 3 entstandene Niederschlag ist Eichenrot gerbsäure. Er wird durch ein kleines Saugfilter unter einer Decke Petroleumäther abfiltrirt, mit 20 *cc* luftfreiem, mit Jod gesättigt Wasser ausgewaschen, im Kohlensäurestrom bei 110° getrocknet u gewogen. Zum Gewichte desselben werden 0,005 *g*, welche im Was wasser gelöst bleiben, — in der Mutterlauge ist der Niederschlag löslich — zugezählt; derselbe enthält 7,8 % Jod. Man rechnet r die Menge des im Niederschlag enthaltenen Jodes aus, bringt, da gleiche Menge als Jodwasserstoff gebunden wurde, die doppelte Men von dem Gewichte des durch beide Gerbsäuren gebundenen Jodes in Ab: und erhält als Rest das der Eichengerbsäure allein entsprechende J Man berechnet diese Jodmenge auf Tannin und sagt eine Eichenri enthält z. B. 7,5 % Eichengerbsäure »als Tannin ausgedrückt«. I Gewicht der Eichenroth-Gerbsäure erfährt man, indem man d Jodgehalt vom Gewicht der jodirten Säure abzieht und die äquivale Menge Wasserstoff zuzählt.

Verfasser hält die Bestimmung der Eichenrothgerbsäure i nothwendig, weil dieselbe nach seinen Versuchen wesentlich gerbe wirkt.*) Die Bestimmung des Tannins und der Gallussäure in d Galläpfeln geschieht auf demselben Wege, nur werden 2 *g* bei 100° getrocknetes Galläpfelpulver zu 1 *l* gebracht, und Glas No. 3 zu 300 wird mit 3 *g* Hautpulver**) und 300 *cc* Galläpfelauszug beschickt. Glas No. 1 bestimmt man dann die Gesammtmenge des gebundenen Jod in Glas No. 2 die durch die Nichtgerbsäuren, beziehungsweise Gerbsä

*) Vergleiche auch Böttinger, diese Zeitschrift 21, 449. Bezüglich D stellung der Eichenrothgerbsäure verweise ich auf Musset's Originalangabe

**) Dasselbe muss vorher mit siedendem Wasser gewaschen werden um fast immer vorhandenen, Jod bindenden Verwesungsproducte zu entfernen. N dem Abpressen zwischen Filtrirpapier ist es zur Verwendung geeignet.

und Gallussäure zusammen, gebundene und in Glas No. 3 die durch die Nichtgerbsäuren plus Gallussäure, beziehungsweise das Tannin, gebundene Jodmenge.

Bei Bestimmung der Salpetersäure nach Böhmer's Verfahren*) hat H. Wilfarth**) zum Theil wenig befriedigende Resultate erhalten. Er glaubt, dass um das genannte Verfahren genau zu machen die Kohlensäure zweckmässig durch Wasserstoff ersetzt werden müsste, weil erstere sich in der Chromsäuremischung auflöst und man mehrere Stunden lang Luft durch die Apparate leiten muss, ehe die Kohlensäure wieder ausgetrieben und constantes Gewicht erzielt ist. Wilfarth hat jedoch Versuche zur Verbesserung der Böhmer'schen Methode nicht angestellt und schlägt an deren Stelle ein anderes Verfahren vor, welches nach ihm noch mehr zu leisten verspricht und besonders bei Gehaltsbestimmung des Chilisalpeters rasch genaue Resultate erzielen lassen soll. Dasselbe beruht auf Ueberführung des entwickelten Stickoxyds in Salpetersäure und acidimetrische Bestimmung desselben; die Ueberführung wird durch Wasserstoffsuperoxyd***) in alkalischer Lösung bewirkt. †)

Zur Ausführung der Salpetersäurebestimmung bringt man eine etwa 0,5 *g* Salpeter entsprechende Menge des Untersuchungsobjectes in das Zersetzungsgefäss des schon von Böhmer (l. c.) beschriebenen Apparates. Das in demselben entwickelte Gas muss durch zwei Reagensröhren passiren, von denen die erste mit 10 *cc* einer 20 % krystallisirte Soda enthaltenden Lösung, die zweite mit 10 *cc* titrirter Natronlauge††) gefüllt ist. Der Inhalt beider Reagircylinder wird ausgekocht und nun luftfreie Kohlensäure so lange durch die Apparate geleitet, bis ein Absorptionsversuch mit Kalilauge zeigt, dass alle atmosphärische Luft aus denselben verdrängt ist. Alsdann verbindet man den Fig. 68 (a. d. folg. Seite) abgebildeten Absorptionsapparat mit dem vorbeschriebenen Apparate. Dem Absorptionskolben C von 250 *cc* Inhalt wird das im Zersetzungsgefäss

*) Diese Zeitschrift **22**, 20.

) Landw. Versuchsstationen **19, 439; vom Verfasser eingesandt.

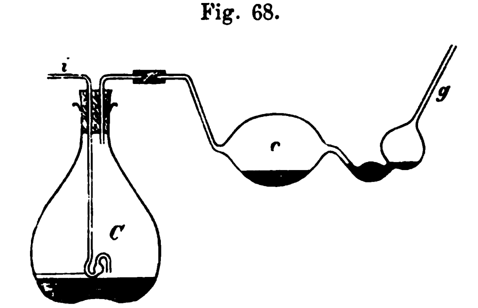
***) Dasselbe muss möglichst rein sein und darf insbesondere höchstens Spuren von Kieselsäure enthalten, da bei Gegenwart letzterer der Farbenumschlag beim Titriren undeutlich wird.

†) Vergl. hierzu Hampe, dieses Heft p. 578.

††) Zur Controle, dass keine Salzsäure bis hierher übergegangen, auch keine Salpetersäurebildung durch Diffusion des Sauerstoffs aus dem Absorptionskolben bei etwaigem Stillstand der Gasentwickelung stattgefunden hat. Man soll diese Controle auch entbehren können.

erzeugte und gewaschene Stickoxydgas durch die Röhre i zugeführt welche an ihrer Mündung nahe der Oberfläche der Flüssigkeit etwa erweitert und umgebogen ist, so dass durch ein Tröpfchen Wasser hie ein Verschluss gebildet werden kann, welcher eine Diffusion gegen de Gasstrom verhindert. Das Gefäss c ist birnförmig, etwa 150 *cc* gross seine Achse liegt nahezu horizontal. Man beschickt den Absorptions apparat, indem man im Kolben C 20 *cc* Wasserstoffsuperoxyd *) vo genau bestimmtem Säuregehalt mit 20 *cc* titrirter Natronlauge **) misch und etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit in den Apparat c saugt, zu welchem Zweck der Schenkel g so lang sein muss, dass der Boden des Kolbens bequem erreicht werden kann. Der Apparat wird dann so befestigt dass sich ein Theil des Aufgesogenen in dem Gefäss c befindet. Bei dieser Versuchsanordnun streicht das entwickelt Stickoxydgas über die Ober fläche der Flüssigkeiten Leitet man dasselbe in Bla sen durch die alkalisch Wasserstoffsuperoxydlösung so tritt eine zu rasche Zer setzung ein. Erst der letzt Rest des Gasstromes ist ge zwungen durch die Flüssigkeit zu gehen, damit hier geringe Säuremenge vollständig zurückgehalten werden. Bei g kann man zur Controle noch einen mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd beschickten Apparat anfügen Man füllt nun durch den Scheidetrichter des Zersetzungskolbens letztere mit 20—30 *cc* concentrirter Eisenchlorürlösung und 60 *cc* Salzsäure vo 1,124 specifischem Gewicht, erhitzt bis nahe zum Kochen und stellt di Kohlensäure ab. Wenn die Stickoxydentwickelung beginnt, macht ma

Fig. 68.



*) 5 *cc* desselben entwickelten in Wilfarth's Versuchen beim Erwärme mit etwas chromsaurem Kali in schwach saurer Lösung 60—70 *cc* Sauerstoff.

**) von 1,0212 specifischem Gewicht; dieselbe ist der anzuwendenden Schwefel säure genau gleich gestellt, so dass 20 *cc* = 20,31 *g* Säure mit 20 *cc* = 20,42 Natron zusammengemischt neutral reagiren. Der Titer der Schwefelsäure wurd sowohl durch Fällen mit Chlorbaryum und Reinigen des geglühten Niederschlage durch Ausziehen mit (1 : 3) verdünnter Salzsäure, als auch gegen kohlensaure Natron festgestellt, welches bei 120° C. bis zum constanten Gewicht getrockne war; nur wenn man wie hier angegeben verfährt, erhält man bei diesen beide Bestimmungsweisen einen übereinstimmenden Titer.

die Flamme ganz klein, so dass die Zersetzung allmählich und gleichmässig erfolgt und die Dauer derselben vom Anfang der Entwickelung bis zum beginnenden Hellwerden der Flüssigkeit 20—30 Minuten beträgt. Wenn die Stickoxydentwickelung fast aufgehört hat, leitet man wieder Kohlensäure durch den Apparat bis man sicher ist, alles Stickoxyd ausgetrieben zu haben. Man muss das Kochen noch einige Zeit fortsetzen, nachdem die Flüssigkeit schon die Farbe des reinen Eisenchlorids angenommen hat. Wenn die Operation beendet ist, spült man den Inhalt von c wieder in den Kolben C zurück, übersättigt mit Schwefelsäure, *) lässt einige Minuten stehen, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure, kühlt bis Zimmertemperatur ab und titrirt mit Natron zurück. Das Abkühlen ist nöthig, weil der Indicator **) in der Hitze durch das noch überschüssig vorhandene Wasserstoffsuperoxyd zerstört wird.

Ueber den Alkaloidgehalt verschiedener Lupinenarten hat Ernst Taeuber ***) Untersuchungen veröffentlicht, auf welche hier aufmerksam gemacht werden soll.

Prüfung der Chininsalze. M. Rozsnyay †) macht darauf aufmerksam, dass Chininsalze, insbesondere salzsaures Chinin, alle von den Pharmacopöen vorgeschriebenen Proben aushalten und dennoch stark verunreinigt, beziehungsweise verfälscht sein können. Er empfiehlt als bestes Mittel zur Untersuchung der Chininsalze die Prüfung ihrer Lösungen im polarisirten Licht. ††) Rozsnyay nennt die 5 procentigen Lösungen »Normallösungen«. Die mit Schwefelsäure angesäuerte, wässrige Normallösung des Chininsulfats lenkt im 200 *mm* langen Rohr des Steeg- und Reuter'schen Weinprobers den Strahl des polarisirten Lichtes um -22^0 ab, während Cinchonidin -14^0, Conchinin (Chinidin) $+28^0$, Cinchonin $+24^0$ ablenkt. Die Salze der optisch inactiven Säuren lenken den Strahl des polarisirten Lichtes proportional ihrem

*) Die bei der Operation gebildete kleine Menge salpetrige Säure wird nicht in alkalischer, aber sofort in saurer Lösung durch das noch zur Hälfte vorhandene Wasserstoffsuperoxyd oxydirt.

) glycerinhaltige Lackmuslösung (diese Zeitschrift **22, 76).

***) Landw. Versuchsstationen **19**, 452.

†) Pharm. Ztg. **28**, 645.

††) Ueber die optische Analyse der Chinabasen siehe diese Zeitschrift **11**, 328, sowie die in Husemann und Hilger, Pflanzenstoffe, 1884 S. 1415 zusammengestellte Literatur. W. L.

geringer als — 21,8°, so ist das Chinin nicht rein, selbst w
bekannte Aetherprobe keine Verunreinigungen anzeigte. Nach B
beträgt die Ablenkung bei einprocentigen schwefelsauren Lösu
der 22 *cm* langen Röhre (15° C.) von

neutralem	schwefelsaurem	Chinin	— 23,3°
«	«	Cinchonidin	— 16,5°
«	«	Chinidin	+ 26,4°
«	«	Cinchonin	+ 22,2°

Vergleichende Morphinbestimmungen in Opiumpulver und
extract sind im analytischen Laboratorium von G. Hell & Cie.*
geführt worden; ich begnüge mich damit dieselben hier zu er

Zur Prüfung des Natrium benzoicum sind Mittheilungen
Hellwig, ††) H. Hager, †††) Schacht, Brunnengrä
erschienen, welche hier nur erwähnt werden können, weil d
zu beschränktes Interesse haben. Dasselbe gilt von den Mitth
O. Jacobson's §§) über die Beimengungen der aus Siambenzc
mirten Benzoësäure, welche sich bei Bereitung des Natrium be
aus solcher Säure abscheiden.

Mutterkornpulver soll nach Vorschrift der Pharmacopo
manica ed. alt. nur entölt verwendet werden. Zur raschen Prü
einen etwa noch rückständigen Oelgehalt rührt Dieterich §§§)

---

*) Pharm. Centralhalle **24**, 233.

**) 1° dieses Apparates ist leidlich genau = 0,5° des kleinen Ste
Apparates.

***) Deutsch-amerikan. Apothekerzeitung **4**, 704.

†) Zusammengestellt Archiv d. Pharm. **222**, 102.

prüfende Pulver auf einem Objectträger mit einer Mischung aus gleichen Theilen concentrirter Schwefel- und concentrirter Salpetersäure an. Bei schwachem Erwärmen löst sich das Pulver, während etwa in demselben vorhandenes Oel ungelöst in Form von Tröpfchen zurückbleibt, welche bei 50- bis 100facher Vergrösserung leicht erkannt werden können. Die Probe soll noch einen Gehalt von nur 3 % Oel anzeigen.

Die Prüfung von Perubalsam mittelst Salpetersäure nach Döscher*) ist bekanntlich, trotz ihrer Aufnahme in die Landespharmacopöe, von mehreren Seiten als nicht zutreffend bezeichnet worden. Auch das von der Pharmacopöe geforderte specifische Gewicht soll etwas hoch gegriffen sein, und ist mehrfach constatirt, dass der käufliche Perubalsam bei der Destillation mit Wasser, entgegen den Anforderungen der Pharmacopöe, einzelne Oeltröpfchen auf dem Destillate wahrnehmen lässt.**) Gehe & Cie.***) glauben nun diese geringen Abweichungen nicht auf eine Verfälschung, sondern darauf zurückführen zu müssen, dass der früher in den Handel gebrachte, schwerere, keine Oeltröpfchen ausgebende Balsam nach der Reinigung noch längere Zeit gekocht worden ist, als dies zur Vermeidung von Verlusten gegenwärtig geschieht.

Zur Untersuchung von Pfefferminzöl auf Coniferenöle hat G. Heppe†) die von ihm vor einer Reihe von Jahren vorgeschlagene Probe mit Nitroprussidkupfer benutzt. Bei Ausführung derselben erhitzt man das Untersuchungsobject und zur Controle reines Oel, am besten auf dem Sandbade, gleichzeitig und gleichlange mit Nitroprussidkupfer zum Kochen. Das verfälschte Oel wird heller und die Kupferverbindung behält ihre graugrüne Farbe, während das reine Oel gelbbraun und die Kupferverbindung dunkelgrün, fast schwarz wird. Giesst man das Oel ab und übergiesst den Niederschlag mit Alkohol, so tritt der Unterschied in der Färbung des Niederschlages noch deutlicher hervor. Ob nun die Verfälschung mit Terpentinöl, Tannenzapfenöl oder Cedernholzöl vorgenommen war, lässt sich nur durch den Geruch erkennen, da diese Oele gegen Nitroprussidkupfer sich gleich verhalten.

*) Diese Zeitschrift **21**, 465.

**) Ich kann diese Wahrnehmungen nach eignen vielfachen Untersuchungen von Balsamproben, welche für ein Gross-Drogenhaus im Laufe mehrerer Jahre ausgeführt worden sind, bestätigen. W. L.

***) Handelsbericht, durch Pharm. Centralhalle **25**, 201.

†) Chem.-techn. Central-Anzeiger, Pharm. Handelsblatt 1884 No. 7.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Zur Chlorbestimmung im Harn. Nach Max Gruber*) liefert die Volhard'sche Titrirung in der von E. Salkowski**) angegebenen Form beim Menschenharn sehr gut stimmende Resultate. Auch bei Hundeharn erhielt Gruber genaue Resultate, wenn, wie Salkowski vorschreibt, das dem Chlorsilber beigemengte Schwefelsilber durch Kochen mit ziemlich concentrirter Salpetersäure zerstört wurde. Nur ausnahmsweise nahm der Harn bei dieser Behandlung eine dunkle, rothbraune Farbe an, so dass der Eintritt der Endreaction undeutlich wurde. Dieser Uebelstand, sowie die stets lästige Entwickelung von Salpetersäuredämpfen, wird bei Anwendung des folgenden Verfahrens vermieden: 10 *cc* des auf das 2- oder 3 fache Volum verdünnten Harnes werden mit 5 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) und einigen Stückchen granulirten Zinks versetzt und während $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde unter Umschütteln auf 40—50 ^{0} C. erwärmt. Dabei wird der die Bestimmung störende, Schwefel haltende Körper unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt. Die von ausgeschiedenem Schwefel getrübte Flüssigkeit giesst man, ohne zu filtriren, vom überschüssigen Zink in ein Messkölbchen ab, spült mit Wasser nach und führt die Bestimmung nach Salkowski's Vorschrift für den Menschenharn zu Ende.

Zu einem ganz ähnlichen Verfahren ist v. Mering***) bei methodischen Versuchen über Bestimmung von Chloraten neben Chloriden gelangt. Er empfiehlt dasselbe für die Untersuchung des Hundeharns hauptsächlich deshalb, weil hier nach seinen Erfahrungen die Titrirung nach Salkowski hin und wieder trotz aller Vorsichtsmaassregeln ungenaue, und zwar bis zu 50% zu hohe Zahlen gibt. v. Mering schreibt vor 20 *cc* Harn mit 60 *cc* Wasser zu verdünnen und nach Zusatz von 5—8 *g* chlorfreien Zinkstaubs und 10—15 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) ungefähr eine Stunde lang auf dem Wasserbad zu erwärmen. Nun wird heiss filtrirt, der Niederschlag mit kochendem Wasser wiederholt ausgewaschen, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und zur Chlorbestimmung verwendet. Die von v. Mering mitge-

*) Zeitschrift für Biologie **19**, 569.
) Diese Zeitschrift **21, 146.
***) Zeitschrift für physiol. Chemie **8**, 229.

theilten Zahlen weisen eine höchst befriedigende Uebereinstimmung der auf diesem Wege und durch Schmelzen des Harnrückstandes mit Soda und Salpeter erhaltenen Werthe auf.

Sollen Chlorate neben Chloriden im Harn bestimmt werden, so fällt v. Mering aus einer Portion die Chloride mit Silberlösung und bestimmt den Chlorgehalt des Niederschlags durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Titriren der wässerigen Lösung der Schmelze, oder auch durch Zerlegung des Niederschlags mit Zinkstaub und Essigsäure und Titrirung des Filtrats.

Eine andere Portion kocht er behufs Zersetzung der chlorsauren Salze direct mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure und verwendet das Filtrat zur Bestimmung des gesammten Chlors. Aus der Differenz beider Bestimmungen berechnet sich die Menge des ursprünglich vorhandenen chlorsauren Salzes.

Zum Nachweis von Quecksilber auf elektrolytischem Wege bedient sich C. H. Wolff*) eines Apparates, welcher es ermöglicht, noch Hundertstel eines Milligramms Quecksilber in 100 *cc* Flüssigkeit zu erkennen.

Diese Verfeinerung der ohnehin schon höchst empfindlichen Schneider'schen Methode ist dadurch erzielt, dass die Kathode einen aus feinen, galvanisch vergoldeten Silberfäden bestehenden Pinsel darstellt, an dem die Quecksilberlösung in sehr langsamem Strome vorbeifliesst. Es gelingt so, in 4—5 Stunden selbst die kleinsten Quecksilbermengen auf der Kathode niederzuschlagen. Die Ueberführung des ausgeschiedenen Quecksilbers in Quecksilberjodid erfolgt in bekannter Weise. Für den Fall, dass die Herstellung von Dauerpräparaten erwünscht ist, empfiehlt Wolff, den Jodidbeschlag durch Sublimation auf ein Deckgläschen überzuführen. Betreffs der näheren Beschreibung des Apparates, sowie betreffs der Einzelheiten der Ausführung sei auf das Original verwiesen. **)

Ueber Bestimmung des Harnstoffs mit unterbromigsaurem Natron. Die Zahl der Vorschläge betreffs Ausführung dieser bequemen, aber nicht sehr genauen Methode hat neuerliche Vermehrung erfahren. Das von H. T. Hamburger***) empfohlene Titrir-Verfahren beruht auf dem-

*) Repertorium für analyt. Chemie 1883, Nr. 3; vom Verfasser eingesandt.

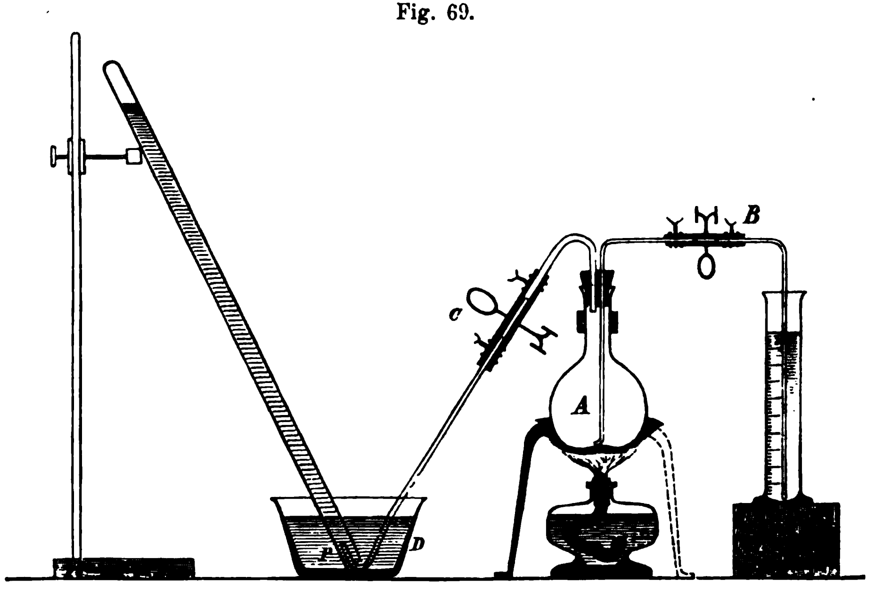
**) Der Apparat ist von A. Krüss in Hamburg für den Preis von 55 Mark zu beziehen.

***) Recueil des travaux chim. des Pays-Bas **2**, No. 5.

selben Princip, wie das von Quinquaud*) angegebene, von dem es sich wesentlich nur durch die Art unterscheidet, wie die Bestimmung zu Ende geführt wird. Der Ueberschuss der zugesetzten Arsenlösung wird nämlich nicht mit Bromlauge, sondern mit Zehntelnormaljodlösung und Stärke zurücktitrirt. Die Anwendung dieses Reagens macht vorgängige Sättigung der Lauge durch einen Kohlensäurestrom und Entfernen eines etwaigen Kohlensäureüberschusses durch Erhitzen nothwendig. Der Titer der Bromlauge muss mit reiner Harnstofflösung empirisch festgestellt werden, da zur Zersetzung des Harnstoffs eine erheblich grössere Menge derselben nothwendig ist, als sich aus ihrem Wirkungswerth gegen Arsenlösung berechnet.

J. F. Eijkman's**) Verfahren schliesst sich jenen zahlreichen Vorschriften an, nach denen die Menge des Harnstoffs aus dem ent-

Fig. 69.



bundenen Stickstoffvolum berechnet wird. Der Apparat, in welchem die Zersetzung des Harnstoffs durch Bromlauge erfolgt, ist in Fig. 69 dargestellt.

*) Diese Zeitschrift 21, 607.

**) Zur Harnstoffbestimmung von J. F. Eijkman. Tokio. Januar 1884. Vom Verfasser eingesandt.

Als Zersetzungsgefäss dient der Kolben A, welcher ungefähr 200 *cc* fasst und mittelst Kupferdrahts fest mit einem doppelt durchbohrten Stöpsel verschlossen ist. Die circa 2 *mm* im Lichten weite Röhre B reicht fast bis an den Boden des Kolbens und ist hier rechtwinklig umgebogen. Die Verbindungen bei B und C sind aus dicken, mit Draht befestigten Gummischläuchen hergestellt. Das Gefäss D ist mit Quecksilber gefüllt, die Messröhre trägt eine Theilung bis 50 *cc*.

Vor Ausführung der Bestimmung erwärmt man den Kolben A, lässt ihn beim Wiederabkühlen Wasser durch B ansaugen und treibt sodann, nachdem der Quetschhahn bei B geschlossen, jener bei C geöffnet worden ist, durch längeres Kochen sämmtliche Luft aus. Hierauf taucht man die Entwickelungsröhre bei D unter Quecksilber, sperrt bei C, öffnet bei B, treibt durch Erhitzen das Wasser aus und schliesst, wenn beim Wiederabkühlen das Wasser bis B zurückgestiegen ist, den dort befindlichen Hahn.

Nun kann zur eigentlichen Bestimmung geschritten werden. Durch Oeffnen des Hahns bei B lässt man unter sorgfältiger Vermeidung von Luftzutritt erst 50 *cc* Bromlauge, dann die Harnstofflösung (10 *cc* einer etwa $^1/_2$ procentigen Lösung), ferner 10—15 *cc* Natronlauge, schliesslich zum Nachspülen einigemal etwas Wasser (10 *cc*) in das Gefäss A eintreten. Man erwärmt dann, bis der Gummischlauch oberhalb C sich zu erweitern beginnt, öffnet und fängt das sich entwickelnde Gas im Messrohr auf. Zum Schluss erhitzt man bis kein Gas mehr entweicht und etwa 5 *cc* wässeriges Destillat übergegangen sind, schliesst bei C, öffnet bei B und treibt die Flüssigkeit aus dem Kolben neuerdings soweit aus, dass sie von aussen bis B reicht. Man kann dann sofort zu einer neuen Bestimmung schreiten.

Das Messrohr, das zum Auffangen des Stickstoffs dient, füllt man erst feucht mit Quecksilber bis auf etwa 5 *cc*, dann nach Einbringen von etwas Pyrogallol (0,2—0,3 *g*) vollends mit Natronlauge. Nach Schluss der Bestimmung schüttelt man den Röhreninhalt unter Fingerverschluss behufs Absorption der vorhandenen geringen Menge Sauerstoff, verdrängt dann Quecksilber und Natronlauge durch Wasser und bringt das Messrohr in einen hohen, mit Wasser gefüllten Cylinder. Hat sich die Temperatur von Gas und Wasser ausgeglichen, so hebt man das Rohr, bis das Niveau von Aussen- und Innenflüssigkeit zusammenfällt, notirt Temperatur und Barometerstand und liest das Gasvolum ab.

das beschriebene Verfahren zu niedrige Werthe. Der Fehler b
nach Eijkman für Harnstofflösung und Bromlauge verschiedenste
centration 3,8—5,6, im Mittel 4,44 %.

Die Berechnung geschieht unter Anbringen der nöthigen C
tionen nach der Formel:

$$\frac{2243\, a\, b\, (V - 0,5)}{v}, \text{ worin}$$

V das gefundene Stickstoffvolum in Cubikcentimetern,
v die angewandte Harnmenge,
a das Gewicht von 1 *cc* Stickstoff unter Berücksichtigung
Temperatur und Barometerstand,
b die Verdünnung des Harns bedeutet.

Eijkman wählt zumeist eine 5 fache Verdünnung des Harns (b
in welchem Fall bei einem Harnstoffgehalt von 2—4 % 15—30 *cc*
stoff erhalten werden. Ist das erhaltene Gasvolum erheblich kleine
grösser, so muss entweder das angewandte Harnvolum oder die
dünnung entsprechend geändert werden. Da auch Harnsäure,
tinin und andere Harnbestandtheile*) mit Bromlauge einen Theil
Stickstoffs abgeben, so bleibt das Resultat trotz aller Correctione
reinen Harnstoff bezogen mit einem kleinen positiven, auf den Ges
stickstoff bezogen mit einem kleinen negativen Fehler behaftet.
hält Eijkman die Methode für Stoffwechselversuche für ausrei
genau.

Zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Harn eignet
nach Petri und Th. Lehmann**) ganz vorzüglich die neuerding
Kjeldahl***) angegebene Methode zur Bestimmung des Stickst

Petri und Lehmann versetzen 5 oder 10 *cc* Harn — je nach seiner Concentration — in einem 200 *cc* fassenden Kölbchen mit 10 *cc* eines Gemenges von Schwefelsäurehydrat und starker, rauchender Schwefelsäure, erhitzen dann und oxydiren mit übermangansaurem Kali genau in der von Kjeldahl angegebenen Weise.

Um die saure Flüssigkeit alkalisch zu machen reichen öfter 40 *cc* Lauge vom specifischen Gewichte 1,3 nicht hin, weshalb Petri und Lehmann den Zusatz auf 60 *cc* erhöhen. Das Stossen beim Abdestilliren des Ammoniaks vermeiden sie durch Einleiten eines schwachen Stromes von Wasserdampf, wodurch gleichzeitig die Ueberführung der letzten Spuren Ammoniak erleichtert wird. Wegen des hohen Stickstoffgehalts des Harns empfehlen sie zum Auffangen des Ammoniaks concentrirtere Säure, als Kjeldahl angibt, z. B. Normalsäure, zu verwenden. Zur Titrirung derselben nach beendigtem Versuche genügt das Zurücktitriren mit Normallauge unter Zuhülfenahme einer empfindlichen Lackmuslösung, da bei den in Betracht kommenden Gewichtsmengen die Empfindlichkeit der von Kjeldahl empfohlenen Jodstärke-Hyposulfit-Titrirung nicht mehr von merklichem Nutzen ist.

Zahlreiche mitgetheilte Beleganalysen sprechen für die grosse Genauigkeit des Verfahrens.

Zur Darstellung und quantitativen Bestimmung des Glykogens benutzt H. A. Landwehr *) die Eigenschaft desselben, sich beim Neutralisiren seiner mit Eisenchlorid versetzten Lösung vollständig als Eisenverbindung abzuscheiden. Die glykogenhaltigen Organe werden nach möglichster Zerkleinerung mit kochendem Wasser erschöpft, wobei ein geringer Natronzusatz und Anwendung erhöhten Drucks von Vortheil ist. Die erhaltenen Auszüge werden colirt und durch Erhitzen über freiem Feuer, unter Zusatz von etwas essigsaurem Zink, von Eiweiss befreit. Die Flüssigkeit ist vorher, wenn sie alkalisch war, möglichst zu neutralisiren. Enthält das zugesetzte Zinkacetat freie Säure, so muss zu der siedenden Flüssigkeit so viel kohlensaures Natron gesetzt werden, bis sich das Eiweiss in grossen Flocken ausscheidet. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat auf dem Wasserbad erhitzt und mit einer, je nach dem Glykogengehalt verschiedenen Menge concentrirter Eisenchloridlösung versetzt. Ein Ueberschuss ist dabei nicht von

*) Zeitschrift für physiolog. Chemie 8, 165.

Nachtheil. Zu der dunkel rothbraunen Flüssigkeit setzt man tropfenweise unter Umrühren concentrirte Sodalösung, bis alles Eisen ausgefällt ist. Ist die Abscheidung des Glykogens eine vollständige, so zeigt das Filtrat auch nach dem Eindampfen weder Opalescenz, noch Rothfärbung mit Jodlösung. Wäre dies der Fall, so müsste nochmals Eisenchlorid zugesetzt und die Procedur wiederholt werden. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird in einer geräumigen, auf Eis stehenden Schale unter Zerreiben mit dem Pistill mit Salzsäure bis zur Lösung versetzt und die erhaltene Lösung sofort in etwa die dreifache Menge 96 procentigen Alkohols gegossen. Das Glykogen fällt in schönen Flocken aus und kann meist durch Waschen mit Alkohol völlig von Säure und Eisenchlorid befreit werden. Seltener ist nochmaliges Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol nothwendig.

Soll die Einwirkung der concentrirten Salzsäure möglichst vermieden werden, so bringt man den Glykogenniederschlag auf dem Wasserbad mit Weinsäure oder Essigsäure in Lösung (Kochen ist zu vermeiden), kühlt dann die braunrothe Flüssigkeit ab, versetzt sie mit Salzsäure bis zur Gelbfärbung und giesst sofort in Alkohol.

Das so gewonnene Glykogen kann nach Auswaschen mit Alkohol, Trocknen über Schwefelsäure bei 100° und schliesslich bei 120° direct gewogen werden.

Zur annähernden Bestimmung genügt es, den ausgewaschenen und bei 120° getrockneten Glykogeneisenniederschlag zu wägen, dann zu veraschen und den Rückstand (vorzugsweise Eisenoxyd) in Abzug zu bringen. In diesem Fall ist es nöthig ausser essigsaurem Zink im Beginn etwas Chlorbaryum zuzufügen, um die Phosphorsäure zu entfernen, die sonst in den Eisenniederschlag überginge. Der Ueberschuss von Zink und Baryt wird durch etwas kohlensaures Natron vor dem Eisenzusatz entfernt. Das Veraschen gelingt am raschesten nach Befeuchten mit concentrirter Salpetersäure.

Die Resultate sind nach den beigebrachten Belegen befriedigend. Dass keine vollständige Genauigkeit erzielt wird, liegt daran, dass der Eisenniederschlag ausser der Glykogenverbindung wechselnde Mengen Eisenoxyd enthält, welches sein Hydratwasser beim Trocknen hartnäckig festhält.

Ueber Schleimstoffe. Als Schleimstoff, Mucin, hat man bisher verschiedene, eiweissähnliche Körper bezeichnet, die aus ihren schleimigen Lösungen durch Essigsäure gefällt und von einem Ueberschuss

derselben nicht wieder gelöst werden. Eingehende Untersuchungen über die chemische Natur dieser Substanzen haben H. A. Landwehr*) zu dem wichtigen Ergebniss geführt, dass dieselben nicht als chemische Individuen, sondern als Gemenge von Globulinkörpern mit anderen Stoffen, deren Natur je nach der Abstammung eine verschiedene sein kann, zu betrachten sind. Hiermit finden auch die mannigfachen Widersprüche in den Angaben über die Eigenschaften des »Mucins« ihre einfache Erklärung.

An der Bildung von Schleimstoffen können nach Landwehr neben Eiweissstoffen betheiligt sein:

1. Gallensäuren (im Gallenschleim);

2. ein gummiartiges Kohlehydrat, von Landwehr als »thierisches Gummi« bezeichnet, (im Mucin der Speicheldrüsen, im Metalbumin, Paralbumin, Lungenschleim);

3. ein glykogenartiges Kohlehydrat, von Landwehr als »Achroo-glykogen« bezeichnet, (im Mucin der Weinbergschnecke).

Die Reactionen dieser Gemenge bieten jenen der einzelnen Gemengbestandtheile gegenüber vielfache Abweichungen dar, welche bei Untersuchung schleimiger Flüssigkeiten in Betracht kommen.

1. Das Mucin der Galle, von Landwehr aus filtrirter Ochsengalle durch Ansäuern mit Essigsäure gefällt und durch Auswaschen des am Glasstab haftenden, zähen Niederschlages mit essigsäurehaltigem Wasser, dann wiederholtes Lösen desselben in 0,1—0,2 procentiger Sodalösung und Wiederausfällen mit Essigsäure gereinigt, zeigt nachstehendes Verhalten: Die neutrale oder schwach alkalische Lösung wird weder durch Gerbsäure, noch durch Ferrocyankalium, noch durch Eintragen von Neutralsalzen getrübt. Der durch Essigsäure erzeugte Niederschlag löst sich nicht im Ueberschuss derselben, wohl aber zum Theil auf Zusatz von Neutralsalzen. Solche durch essigsauren Kalk oder Kochsalz bewirkte Lösungen in schwacher Essigsäure werden im Gegensatz zu Eiweisslösungen, von Ferrocyankalium, Quecksilberchlorid, schwefelsaurem Kupfer, salpetersaurem Silber, neutralem essigsaurem Blei, Phosphorwolframsäure und Kaliumquecksilberjodid nicht gefällt. Alkohol hingegen gibt einen Niederschlag, und Gerbsäure, sowie basisch essigsaures Blei und Ammoniak fällen die essigsaure Lösung vollständig aus. Millon's Reagens ergibt Rothfärbung. Dagegen gibt frisches Gallen-

*) Zeitschrift für physiolog. Chemie 5, 371; 6, 75; 8, 122.

mucin mit Kupfersulfat und Natronlauge keine Violettfärbung. Es löst zunächst etwas Kupferhydrat farblos, bei Mehrzusatz tritt jedoch sofort Blaufärbung ein. Concentrirte Salpetersäure löst Gallenmucin unter Gelbfärbung; nachfolgender Ammoniakzusatz erzeugt flockige Fällung, die sich mit orangegelber Farbe wieder auflöst. Durch Kochen oder durch längeres Stehen unter Alkohol wird es in sehr verdünntem Alkali unlöslich. Wird es dann mit Hülfe stärkerer Alkalien in Lösung gebracht, so bietet es alle Eigenschaften eines Albuminats dar; der durch Neutralisiren erhaltene Niederschlag löst sich im geringsten Säureüberschuss, die essigsaure Lösung ist durch Ferrocyankalium fällbar u. s. f. Auch das frisch gefällte Mucin geht bei längerem Stehen unter Kalkwasser oder stärkerer Sodalösung in Albuminat über. Dass diese Reactionen trotz mancher Eigenartigkeit nicht auf einen als chemisches Individuum anzusprechenden »Schleimstoff« zu beziehen sind, geht am schlagendsten daraus hervor, dass es Landwehr gelang, durch Zusammenbringen von wenig Serumglobulin mit viel gallensaurem Natron Lösungen zu erhalten, welche sich genau in der angegebenen Weise verhielten.

2. Der Schleimstoff der Submaxillardrüsen und der Eierstockscysten weist, nach demselben Verfahren gereinigt, die gleichen Reactionen auf wie das Gallenmucin. Nur kommt ihm überdies die Fähigkeit zu, bei Behandlung mit verdünnten Säuren einen reducirenden Körper abzuspalten. Als Muttersubstanz dieses reducirenden Körpers konnte Landwehr den erwähnten gummiartigen Stoff nachweisen und er konnte ferner durch Zusammenbringen dieses Stoffes mit Serumglobulin oder durch Versetzen von Lösungen von arabischem Gummi oder besser von Metarabinsäure mit Globulinlösung Flüssigkeiten erhalten, die sich in Betreff der Fällbarkeit durch Essigsäure und Unlöslichkeit des Niederschlags im Ueberschuss der Säure nativen Mucinlösungen durchaus ähnlich verhielten. Da überdies das Mucin der Submaxillardrüse und der Ovariencysten je nach der Darstellungsmethode von sehr verschiedener Zusammensetzung erhalten wird, z. B. der Stickstoffgehalt des Metalbumins*) (Pseudomucins), je nachdem es mit 80 procentigem oder mit absolutem Alkohol gefällt wird, um 5 % wechselt, so schliesst Landwehr, dass es sich in diesen Fällen um ein Gemenge von Eiweissstoffen und dem »thierischen Gummi« handelt, ohne jedoch die

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 613.

Möglichkeit auszuschliessen, dass bei der Bildung desselben die Affinität der beiden Gemengtheile eine Rolle spielt. Ueber Darstellung und Eigenschaften des thierischen Gummis, soweit sie für seinen Nachweis in Betracht kommen, berichte ich weiter unten.

3. Wie der Schleimstoff der Speicheldrüsen liefert auch das Mucin der Weinbergschnecke, wie es durch Zerkleinern der Leibessubstanz, Ausziehen mit Wasser und Ausfällen mit Essigsäure erhalten wird, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren einen reducirenden Körper, welcher jedoch gährungsfähig und wahrscheinlich mit Traubenzucker identisch ist. Als Muttersubstanz des reducirenden Stoffes vermochte Landwehr das unten näher beschriebene Achrooglykogen festzustellen. Wie bei den anderen Arten des Schleimstoffs gelang es ihm auch hier, wahrscheinlich zu machen, dass das Schneckenmucin nur ein Gemenge darstellt. Er bereitete einen Auszug aus Schnecken zu einer Zeit, wo sie arm an Glykogen waren, mit Sodalösung oder mit Kalkwasser, theilte denselben in zwei Portionen und setzte zu einer derselben etwas Achrooglykogenlösung. Auf Zusatz von Essigsäure lieferte die mit Achrooglykogen versetzte Portion stets mehr Mucin als die andere, obgleich Achrooglykogen an sich nicht von Säure gefällt wird.

Ueber thierisches Gummi. Diesen Körper fand H. A. Landwehr*) im Metalbumin, in dem Mucin der Submaxillardrüsen, in Knorpeln, Gehirn und Lungen. Zum Nachweis desselben eignet sich das von Landwehr zur Reindarstellung benutzte Verfahren. Die untersuchten Flüssigkeiten oder die mit scharfer Scheere zerkleinerten und mit Wasser angerührten Gewebe werden nach und nach in siedendes Wasser eingetragen und mit diesem in einem Papin'schen Topf 3—5 Stunden im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten wird colirt, der Rückstand gut abgepresst und ausgewaschen. Die Gesammtflüssigkeit wird behufs möglichst vollständiger Entfernung des Eiweisses nochmals unter vorsichtigem Essigsäurezusatz zum Sieden erhitzt, mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt und bis zur erfolgten Abscheidung des basischen Eisenacetats im Sieden erhalten. Ein Ueberschuss von Essigsäure oder Eisenchlorid ist dabei sorgfältig zu vermeiden. Das vom Niederschlag abfiltrirte, möglichst eisenfreie Filtrat wird mit etwa dem gleichen Volum 80procentigen Alkohols, dann mit Eisenchloridlösung und kohlensaurem Kalk versetzt. Der sich absetzende Eisenniederschlag enthält sämmt-

*) Zeitschrift für physiolog. Chemie 8, 122.

liches thierische Gummi und das eventuell vorhandene Glykogen. Dextrin, Milchzucker, Traubenzucker, Inosit und Pepton werden dabei nicht gefällt. Ist mehr denn genügend Eisenchlorid und Kreide zugefügt, so tritt Kohlensäureentwicklung und Abscheidung von Eisenoxydhydrat ein. Die Flüssigkeit wird nun tüchtig geschüttelt, bis sich der braunflockige Niederschlag scharf gegen die wasserklare Flüssigkeit absetzt. Bei gelungener Ausfällung tritt dies schon nach viertelstündigem Stehen ein; nur bei Anwesenheit von essigsaurem Eisen ist wegen Rothfärbung der Flüssigkeit dieser Moment nicht deutlich zu erkennen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von mitgerissenen organischen Substanzen befreit, hierauf in eine geräumige, mit Eis gekühlte Schale gebracht und mit concentrirter Salzsäure bis zur völligen Lösung übergossen. Wird der erhaltene saure Syrup in die 3—4 fache Menge absoluten Alkohols gegossen, so gehen Eisenchlorid und Chlorcalcium in Lösung, während das Kohlehydrat in weissen Flocken ausfällt. Dieselben werden auf dem Filter gesammelt und durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol weiter gereinigt. Ist die erhaltene Substanz annähernd rein, so gelingt die Ausfällung mit Alkohol (wie beim Glykogen) nur auf Zusatz von etwas Kochsalzlösung.

Die rein dargestellte, trockene Substanz bildet eine weisse, mehlartige Masse, welche leicht Wasser anzieht und dann gummiartig durchsichtig wird. Ihre Zusammensetzung entspricht nach dem Trocknen bei 120° der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet hält sie zwei Molecüle Wasser zurück. Sie ist geschmacklos, quillt in Wasser auf und löst sich zu einer stark schäumenden Flüssigkeit. Nach dem Trocknen bei 120° verhält sie sich der nicht erhitzten Substanz gegenüber wie Metarabinsäure zu Arabinsäure. Die wässerige Lösung opalescirt nicht. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Von Jod wird sie nicht gefärbt. Die nicht ganz reine Lösung färbt eine verdünnte Lösung von Methylviolett in Wasser roth, doch kommt dem reinen Gummi diese Eigenschaft nicht zu. Die Substanz dreht ferner die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach rechts. Die alkalische Lösung nimmt Kupferoxyd mit hellblauer Farbe auf. Beim Kochen scheidet sie kein Kupferoxydul ab, sondern es fällt eine basische Kupferverbindung des Gummis in bläulich weissen Flocken aus.

Silbernitrat wird durch thierisches Gummi langsam reducirt. Beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung scheidet sich ein Silberspiegel

ab. Durch Kochen mit verdünnten Säuren entsteht eine reducirende, nicht gährungsfähige Substanz. Speichel, Diastase, Pancreas- und Leber-Ferment sind ohne Einwirkung. Bei der Fäulniss bildet sich aus thierischem Gummi Milchsäure und später Butter- und Essigsäure. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Oxalsäure, aber keine Zuckersäure.

Ueber das Achrooglykogen. Zur Darstellung dieses im Schneckenleib enthaltenen Kohlehydrats führt man nach H. A. Landwehr*) das Schneckenmucin zunächst durch Stehenlassen mit 5—10procentiger Kalilauge in Albuminat über, fällt hierauf wie bei der Darstellung des Glykogens nach Brücke durch abwechselnden Zusatz von Kaliumquecksilberjodid und Salzsäure sämmtliches Eiweiss aus und versetzt das Filtrat mit viel Alkohol. Der sich absetzende Niederschlag liefert bei wiederholtem Auflösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol reines Achrooglykogen. Dasselbe stellt, mit absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet, ein amorphes, weisses, geschmackloses Pulver dar, welches sich in Wasser leicht löst, in Alkohol und Aether aber unlöslich ist. Die wässerige Lösung opalescirt stark. Wie in diesen Eigenschaften, so zeigt es auch in seinem Verhalten gegen verdünnte Säuren, gegen Speichel und Diastase, durch welche es leicht in Zucker übergeführt wird, die grösste Aehnlichkeit mit Glykogen, von dem es sich hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass es von Jod nicht gefärbt wird. Auch scheint es gegen Alkalien minder widerstandsfähig zu sein, da es sich beim Kochen mit 5—10procentiger Kalilösung bräunt, weshalb Erwärmen der alkalischen Lösung bei der Darstellung zu vermeiden ist.

Kupferoxyd wird von Achrooglykogen mit blauer Farbe gelöst, jedoch beim Kochen nicht reducirt. Von Bleizucker wird es nicht gefällt, wohl aber von basischem Bleiacetat und Ammoniak. Beim Trocknen geht wasserhaltiges Achrooglykogen, wie das gewöhnliche Glykogen, in eine gummiartige Modification über.

---

*) Zeitschrift für physiolog. Chemie **5**, 76.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Ueber die Entdeckung und Bestimmung von Arsenik hat T. D. Boeke*) eine Abhandlung veröffentlicht, auf welche hier nur aufmerksam gemacht werden kann, da dieselbe neue analytische Methoden nicht bringt.

Den Nachweis von Chloralhydrat in Milch führte A. Casali**) auf folgende Weise: Die Milch wurde mit ihrem doppelten Volumen Aether und einer concentrirten wässrigen Lösung von Kalihydrat wiederholt tüchtig durchgeschüttelt, in einem geschlossenen Gefäss einige Zeit hindurch der Ruhe überlassen, die abgesetzte Aetherlösung abgehoben und der Rückstand noch wiederholt mit Aether***) ausgeschüttelt. Diese ätherischen Auszüge wurden destillirt. Hierbei ging das Chloralhydrat, beziehungsweise die aus demselben entstandenen Zersetzungsproducte, in das Destillat über. Ein Theil desselben wurde mit $^1/_3$ seines Volumens destillirtem Wasser gemengt der freiwilligen Verdunstung des Aethers überlassen. Die hinterbleibende wässrige Flüssigkeit roch scharf nach Chloralhydrat, daneben nach Chloroform und Aether. Einige Tropfen gaben mit erwärmter ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel, einige weitere Tropfen wirkten reducirend auf Fehling'sche Lösung. Wurde die ätherische Lösung mit dem doppelten Volumen Weingeist gemischt in einer mit Asbestdocht versehenen Spirituslampe verbrannt, so konnte in den Verbrennungsproducten deutlich freie Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen werden. Nach dem Erlöschen der Flamme schmeckte der unverbrannte Rückstand stechend und roch gleichzeitig nach Chloralhydrat und Chloroform. Casali glaubt, dass dieses Verfahren sich auch zum Nachweise selbst geringer Mengen Chloralhydrat in Speisen oder Leichentheilen verwerthen lassen werde. Alkoholische Chloralhydratlösungen soll man mit Wasser und Aether mischen, zwei Drittel abdestilliren und das Destillat prüfen.

Versuche über die Abscheidung von Strychnin und Morphin aus fettreichen thierischen Massen hat H. Focke†) angestellt. Der-

*) Chemical News **41**, 177.

) Annali di chimica applicata alla Farmacia ed alla Medicina **77, Nr. 3, durch Arch. d. Pharm. **221**, 960.

***) An Stelle desselben lässt sich auch Petroleum-Aether verwenden.

†) Arch. d. Pharm. **222**, 307.

selbe beobachtete, dass nach dem bekanten Stas-Otto'schen Verfahren zur Ausmittelung von Alkaloiden in gerichtlichen Fällen Strychnin durch die sich abscheidenden Fettmassen zurückgehalten werden kann, so dass schliesslich nur ein kleiner Theil des vorhanden gewesenen Strychnins isolirt wird und dieser kleine Theil lässt sich dann, in ein Salz übergeführt, nur sehr schwer zur Krystallisation bringen. Beide Uebelstände sollen durch die folgende Modification des Extractionsverfahrens vermieden werden: Das Untersuchungsobject wird wie gewöhnlich mit Alkohol und Weinsäure warm ausgezogen. Die nach dem Erkalten filtrirten Auszüge werden im Wasserbade von Alkohol befreit, der Rückstand in ziemlich viel Wasser (etwa 1 : 10) vertheilt und mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) in geringem Ueberschuss zugesetzt, kalt unter Umrühren eine Stunde lang stehen gelassen, filtrirt, im Filtrate die Schwefelsäure durch Baryumchlorid in geringem Ueberschuss ausgefällt, filtrirt und das Filtrat in möglichst flacher Porzellanschale zur Entfernung der meisten Salzsäure bis auf einen geringen Rückstand eingedunstet. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen, nach längerem Stehen von dem Ausgeschiedenen (zumeist Baryumchlorid) abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade von Alkohol befreit. Der wässrigen (sauren) Lösung dieses Verdunstungsrückstandes entzieht Aether nur wenig. Nachdem dieselbe alkalisch gemacht war, konnten durch Ausschütteln mit Aether fettfreie, wenig gefärbte Rückstände erhalten werden, die nach Aufnahme mit Wasser und einem Tropfen Salzsäure, Filtriren und Verdunsten des Filtrates reichliche Mengen von Krystallen des Strychninsalzes lieferten.

Auf die Abscheidung des Morphins wirken Fettmassen nicht so nachtheilig, wie dies beim Strychnin der Fall ist.

Einen originellen Weg zum Nachweise des Strychnins namentlich in solchen Flüssigkeiten oder flüssigen Auszügen, welche viel Colloide enthalten, schlägt R. C. Woodcock*) vor. Ein Gelatinewürfel**) wird 60 Stunden lang in die zu untersuchende saure Lösung gelegt, alsdann mit destillirtem Wasser gewaschen und im Becherglase im Wasserbade erhitzt, bis sich auf der entstandenen Flüssigkeit eine feste Gelatinehaut zeigt. Alsdann nimmt man vom Wasserbade, lässt

*) Chemical News 45, 79.

**) Heiss bereitete sechsprocentige Gelatinelösung wird nach dem Erkalten, bezw. Erstarren, in Würfel von $1^1/_4$ inches (rund 32 *mm*) Kantenlänge geschnitten.

etwas abkühlen, fügt ungefähr das gleiche Volumen starken Alkohol und so viel Aether zu, dass die Gelatine vollständig abgeschieden wird. Die Menge des Alkohols und Aethers zusammen beträgt ungefähr das Doppelte der concentrirten Gelatinelösung. Die Aether-Alkohollösung lässt sich von der abgeschiedenen Gelatine klar abgiessen. Die klare Lösung wird zur Trockne verdunstet, der Verdunstungsrückstand mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, auf 140° F. (60° C.) acht Stunden lang erhitzt, etwas Wasser zugegeben und von dem Verkohlten abfiltrirt. Das Filtrat wird alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand der Chloroform-Lösung gab direct die Identitätsreactionen. Lösungen, welche 0,0025 *g* Strychnin enthielten, liessen auf diesem Wege das Alkaloid noch deutlich erkennen.

Das Gift der Batrachier ist von G. Calmels*) studirt worden. Das Krötengift enthält eine kleine Menge des von Gautier studirten Methylcarbylamines $CN\,CH_3$, dem es einen Theil seines Geruches und seiner toxischen Eigenschaften verdankt. Vor allen Dingen enthält es jedoch eine noch nicht beschriebene Isocyanessigsäure, $CN\,CH_2\,COOH$. Letztere kann synthetisch sowohl aus Monobromessigsäure und Cyansilber erhalten, als aus Glykokoll, Chloroform und Kali dargestellt werden. Diese Isocyanessigsäure krystallisirt aus ihren ätherischen oder alkoholischen Lösungen in rechtwinkligen Doppelpyramiden; sie riecht eigenthümlich und schmeckt scharf, ekelerregend. Im trocknen Vacuum verflüchtigt sie sich langsam; sonst schmilzt sie zu einer zähen Flüssigkeit, in welcher rasch ölige Tropfen und darauf Krystalle von Glykokoll erscheinen, während die aufschwimmende wässrige Lösung den Charakter der Ameisensäure besitzt. Dieses Verhalten der aus dem Krötengift erhaltenen Säure, welches Verfasser unter dem Mikroskop studirt hat, führte denselben ohne Analyse zu Schlüssen über die Natur des Giftes. Erhitzt verharzt die Säure. Ihre Salze sind sehr löslich, sie scheiden langsam (rascher beim Erhitzen) unter Bildung von Formiat Glykokoll aus ihren Lösungen ab. Trocken erhitzt gab das Kalisalz Methylcarbylamin.

Bei dem Kamm-Molche findet sich die entsprechende Säure in einer höchst merkwürdigen Form, welche zuerst von Zalewski bei dem Erdsalamander, später von Joyeux-Laffuie bei dem Skorpion be-

*) Comptes rendus 98, 536.

achtet worden ist. Unter dem Mikroskop sieht man das Gift in Gealt von Kügelchen, ähnlich den Fettkügelchen der Milch; dieselben sitzen eine Eiweisshülle, welche jedoch durch Wasser sofort zersprengt rd. Die Verbindung scheint ein gemischtes Glycerid zu sein, welches rch Wasser in Diolein und eine neue Säure zerlegt wird. Diese Art n Verbindungen nennt Verfasser Pseudo-Lecithine. Bei den Molchen den sich dieselben nur dank einer ausserordentlichen Concentration r dieselben enthaltenden Flüssigkeit. Letztere hat nur 5 % Wasser d wird an freier Luft augenblicklich fest. Das Gift der Molche entlt kein freies Carbylamin. Beim Erhitzen entwickelt das Pseudoecithin der Molche lebhaft Aethylcarbylamin; sich selbst überlassen eht dasselbe an feuchter Luft Wasser an, nach 15 Tagen hat sich ine prächtige Krystallisation von Alanin, sowie Ameisensäure gebildet. as Molchgift entspricht daher der α Isocyanpropionsäure, $CH_3\, CH \begin{cases} NC \\ COOH. \end{cases}$ ie physiologischen Eigenschaften, welche Vulpian dem Gift des Salaanders und Paul Bert dem Skorpiongift zuschreiben, scheinen mit len vom Verfasser für das Amylcarbylamin beobachteten übereinustimmen.

Nach Beobachtungen des Verfassers übertrifft die giftige Wirkung der Carbylamine diejenige der wasserfreien Blausäure. Ein Kaninchen, welches einige Secunden lang Dämpfe von Methylcarbylamin einathmete, starb augenblicklich.

Verfasser glaubt, dass jede amidirte Verbindung, sei sie ein Pepton oder einfach amidirt, die Elemente nascirender Ameisensäure fixiren und damit eine giftige, wenig beständige, reducirende Verbindung bilden kann.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Das Aequivalentgewicht des Aluminiums hat H. Baubigny*) nun ebenfalls auf dieselbe Weise wie das des Zinks, Kupfers und Nickels **) durch Erhitzen des schwefelsauren Salzes bestimmt.

*) Comptes rendus **97**, 1369.

) Vergl. diese Zeitschrift **23, 288.

In seiner Mittheilung hierüber hebt er zunächst hervor, dass die Sulfate der Sesquioxyde eben so gut ohne Zersetzung die Temperatur des siedenden Schwefels aushalten, wie die Sulfate der Monoxyde; es ist sogar speciell bei dem Aluminium und Chrom nur mit Hülfe besonderer Kunstgriffe möglich das Sulfat durch Erhitzen auf 440° wirklich von den letzten Spuren freier Schwefelsäure zu befreien.

Die Darstellung der reinen, neutralen schwefelsauren Thonerde nahm der Verfasser in folgender Weise vor.

Ziemlich reiner, käuflicher Ammoniakalaun wurde so lange umkrystallisirt, bis sich in den Mutterlaugen kein Eisen mehr nachweisen liess. Die Krystalle wurden getrocknet und erst gelinde, dann stärker erhitzt und zuletzt mehrere Stunden bei der Temperatur des schmelzenden Goldes erhalten, so dass der Rückstand völlig frei von Schwefelsäure war. Die so erhaltene Thonerde wurde zur Entfernung kleiner Mengen von fixen Alkalien mehrmals mit heissem Wasser ausgelaugt und hierauf nochmals geglüht, um kleine Spuren von organischen Substanzen zu zerstören, die bei diesem Auswaschen etwa in die Thonerde gekommen sein konnten. Die Thonerde wurde nun in einer bedeckten Platinschale mit einem geringen Ueberschuss von mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter, reiner Schwefelsäure erhitzt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat bis zum Krystallisationspunkte eingedampft. Die Krystalle wurden, nach dem Abpressen zwischen Papier, mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen, wieder in Wasser gelöst, filtrirt, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand schliesslich längere Zeit auf 440° erhitzt. Hierdurch wurde zwar der grösste Theil der freien Schwefelsäure entfernt, aber die letzten Spuren liessen sich auf diese Weisse nicht austreiben, selbst nicht, wenn man die Krystalle vorher fein pulverisirte und die Erhitzung unter Druckverminderung (selbst bis zu nur 4 *mm* Quecksilber) und neben Stücken von Aetzkali ausführte. Dieses noch nicht aufgeklärte, äusserst feste Zurückhalten der freien Schwefelsäure kann man dadurch vermeiden, dass man das Sulfat wieder in Wasser löst und nun hieraus durch Alkohol fällt. Die hierbei erhaltenen Krystallblättchen geben beim Erhitzen auf 440° sowohl bei Druckverminderung, als auch schon bei gewöhnlichem Druck die letzten Spuren überschüssiger Schwefelsäure ab. Dieses ganz reine, neutrale Sulfat wurde nun nochmals gelöst und die Lösung filtrirt um die kleinen vom Abpressen herrührenden Papierfasern zu entfernen, die eine reducirende Wirkung auf die Schwefelsäure hätten ausüben

können. Schliesslich wurde die Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand getrocknet und nun als Material für die Bestimmungen benutzt.

Bei dem ersten Versuch wandte Baubigny 3,6745 *g* bei 440° im Vacuum getrocknete, neutrale schwefelsaure Thonerde an und erhielt beim Glühen daraus einen Rückstand von 1,0965 *g* Thonerde. Es waren demnach 2,5780 *g* Schwefelsäureanhydrid entwichen. Hieraus berechnet sich, wenn S = 16 ist, Al = 13,520, und wenn S = 16,037 angenommen wird, Al = 13,543.

Bei einem zweiten Versuch wurden aus 2,5390 *g* bei Atmosphärendruck und 440° bis zu constantem Gewicht erhitzter schwefelsaurer Thonerde 0,7572 *g* Thonerde erhalten. Es ergibt sich hieraus, wenn S = 16 angenommen wird, Al = 13,497. Nimmt man S = 16,037 so wird Al = 13,521.

Im Mittel ergibt sich also:

für S = 16, **Al = 13,508,**

für S = 16,037, **Al = 13,532.**

Diese Resultate bestätigen vollkommen die von Terreil*) und von Mallet*) gefundenen Werthe und beweisen damit definitiv, dass die nach Berzelius und Dumas bisher angenommene Zahl 13,75 zu hoch war.

Eine Neubestimmung des Aequivalentgewichtes des Titans hat T. E. Thorpe**) in Angriff genommen, und zwar benutzt er dazu das Titantetrachlorid und das Titantetrabromid. Vorerst hat er nur mit Hülfe der erstgenannten Verbindung Bestimmungen ausgeführt und die Mittheilung der Versuche mit Bromid in Aussicht gestellt. Bei dieser Gelegenheit sollen auch speciellere Angaben über die Darstellung des Ausgangsmaterials und die Methoden der Wägung etc. gemacht werden.

Die bis jetzt mitgetheilten Versuchsergebnisse sind auf 3 Arten gewonnen.

1) Durch Zersetzung von Titanchlorid mit Wasser und Ausfällen des Chlors durch Silberlösung, wobei nach der von Stas angewandten Modification des Gay-Lussac'schen Verfahrens die zur Ausfällung erforderliche Silbermenge bestimmt wurde.

2) Durch Zersetzen von Titanchlorid mit Wasser, Ausfällen des Chlors mit Silberlösung und Wägen des niedergefallenen Chlorsilbers.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 315.

) Chem. News **48, 251.

3) Durch Zesetzen des Titanchlorids mit Wasser, Eindampfen zu Trockne, Glühen und Wägen der zurückbleibenden Titansäure.

Bei der Berechnung sind die von L. Meyer und Seubert angenommenen Werthe, bezogen auf H = 1 (Θ = 15,96), zu Grunde gelegt.

Der Verfasser erhielt folgende Zahlen:

I.

	Angewandtes Chlorid g	Verbrauchtes Silber g	Atomgewicht (Ti) =
1.	2,43275	5,52797	48,06
2.	5,42332	12,32260	48,07
3.	3,59601	8,17461	47,99
4.	3,31222	7,52721	48,05
5.	4,20093	9,54679	48,05
6.	5,68888	12,92686	48,06
7.	5,65346	12,85490	47,95
8.	4,08247	9,28305	47,94
Summa	34,39004	78,16399	Mittel 48,021

II.

	Angewandtes Chlorid g	Erhaltenes Chlorsilber g	Atomgewicht (Ti) =
9.	3,31222	10,00235	47,99
10.	4,20093	12,68762	47,98
11.	5,68888	17,17842	48,00
12.	5,65346	17,06703	48,06
13.	4,08247	12,32442	48,06
Summa	22,93796	69,25983 **)	Mittel 48,018

*) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 639.

**) Berechnet man aus der Summe des gewogenen Chlorsilbers, welches wie man sieht bei den Versuchen 4—8 erhalten wurde, und der Summe des bei diesen Versuchen verbrauchten Silbers das Verhältniss von Silber zu Chlorsilber, so erhält man: 1 : 1,3284, was mit dem von Stas gefundenen Verhältniss 1 : 1,32845 sehr gut übereinstimmt. Es liegt hierin ein Beweis, dass das in der Serie II gewogene Chlorsilber rein war, insbesondere frei von etwa mitniedergefallener Titansäure.

III.

	Angewandtes Chlorid g	Gewogene Titansäure g	Atomgewicht (Ti) =
14.	6,23398	2,62825	47,93
15.	8,96938	3,78335	48,00
16.	10,19853	4,30128	47,95
17.	6,56894	2,77011	47,96
18.	8,99981	3,79575	47,98
19.	8,32885	3,51158	47,94
Summa	49,29948	20,79032	Mittel 47,970

Zur endgültigen Berechnung benutzte der Verfasser nun aber nicht alle Bestimmungen mit gleichem Werthe, sondern er berechnete, von dem Grundsatz ausgehend, dass bei Anwendung von mehr Substanz auch die Genauigkeit grösser sei, die bei jeder Versuchsreihe angegebene Summe der angewandten und erhaltenen Substanz und erhielt so als Ergebniss aus:

I.	48,014
II.	48,016
III.	47,969
Mittel	48,000

Das Aequivalentgewicht des Molybdäns hat Otto von der Pfordten *) aus den Analysen des molybdänsauren Ammons, dessen Gehalt an metallischem Molybdän er bestimmte, berechnet und dabei einen Werth gefunden, der die von Dumas, Debray und Liechti und Kempe gefundenen bestätigt.

Dumas **) reducirte Molybdänsäure und fand dabei Mo (bezogen auf $\Theta = 15{,}96$) $= 95{,}65$.

Debray ***) fand bei der Reduction der Molybdänsäure Mo $= 95{,}70$ ($\Theta = 15{,}96$) und bei der Synthese des molybdänsauren Silbers Mo $= 95{,}66$.

Aus den von Liechti und Kempe nach der in dieser Zeitschrift **23**, 416 mitgetheilten Methode ausgeführten Analysen der Molybdänchloride berechnet Lothar Meyer †) das Atomgewicht des Molybdäns bezogen auf $\Theta = 15{,}96$ zu Mo $= 95{,}86$.

*) Inauguraldissertation, Giessen 1883. — Vergl. diese Zeitschrift **23**, 413.

) Ann. chim. phys. [3.] **55, 144.

***) Comptes rendus **66**, 732. — Diese Zeitschrift **8**, 526.

†) Annalen der Chemie und Pharmacie **169**, 360.

Die Einzelheiten der Analyse von der Pfordten's sind bereits in dieser Zeitschrift a. a. O. ausführlich mitgetheilt, ich kann mich daher hier darauf beschränken anzuführen, dass die zur Berechnung benutzten 3 Analysen im Mittel einen Procentgehalt des molybdänsauren Ammons an Metall von 54,386 ergaben, woraus sich für $\Theta = 15{,}96$ das Atomgewicht des Molybdäns berechnet zu Mo = **95,8876.**

Das Aequivalentgewicht des Tellurs hat B. Brauner *) von neuem bestimmt und hat dabei diejenigen Fehler, welche bei früheren Bestimmungen Anlass zu falschen Resultaten gewesen sein können, sorgfältig zu vermeiden gesucht.

Bei der von Berzelius angewandten Methode der Ueberführung des Tellurs in tellurige Säure entstehen nach Brauner leicht Fehler: 1) dadurch, dass sich beim Auflösen in Salpetersäure oder Königswasser mit dem Stickoxydgase etwas Tellur verflüchtigt, 2) dadurch, dass beim Eindampfen dieser Lösung sowohl eine theilweise Reduction als auch ein Entweichen weisser Dämpfe eintritt, und 3) dadurch, dass ein Theil des Tellurs auch zu Tellursäure oxydirt wird,

Um diese Fehler zu vermeiden bediente sich Brauner eines sehr complicirten Apparates, in welchem er das auf sehr umständliche Weise sorgfältig gereinigte Tellur ohne Verlust in reines Tellurigsäureanhydrid überführen konnte.

Ausserdem führte er noch das metallische Tellur und auch die tellurige Säure in ein basisch schwefelsaures Salz von der Formel $Te_2\Theta_4, S\Theta_3$ über, welches sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet. Schliesslich stellte er noch die Verbindung von Tellur mit Kupfer Cu_2Te synthetisch dar.

Die bei diesen Bestimmungen erhaltenen Zahlen schwanken, bezogen auf $\Theta = 16$, zwischen den Werthen $Te = 124{,}94$ und $= 125{,}40$, so dass man im Mittel das Atomgewicht zu **125** annehmen kann.

*) Prot. i. J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1883 (I) 433. — Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 3055.

Berichtigungen.

In diesem Hefte p. 513 Zeile 3 v. u. lies „$\left(=\frac{52-23}{100}\right)$“ statt „$\left(\frac{52-29}{100}\right)$“

Im Jahrgang 23 dieser Zeitschrift p. 365 letzte Zeile v. u. lies „Zeitschrift **23**, 199“ statt „Zeitschrift **16**, 23.“

Autorenregister.

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen.)



Chemisches Laboratorium
zu Wiesbaden.

An meinem chemischen Laboratorium habe ich eine mit allen Hülfsmitteln der Neuzeit ausgestattete Abtheilung für Hygiene und Bakteriologie eingerichtet. Dieselbe steht unter specieller Leitung des Docenten für Hygiene, Herrn Dr. med. F. Hueppe.

Zu den bisherigen praktischen Cursen und Vorlesungen kommen in Folge dessen neu hinzu:

A. Vorlesungen:

Hygiene (im Wintersemester: Beziehungen der Mikro-Organismen zu Gährungen und Krankheiten; im Sommersemester: Wohnung, Wasserversorgung, Entfernung der Abfallstoffe, Volksernährung) mit Demonstrationen, in 2 Stunden wöchentlich, von Herrn Dr. med. F. Hueppe.

B. Praktische Curse und bakteriologische Uebungen unter Leitung von Herrn Dr. med. F. Hueppe.

Für dieselben ist folgendes Programm festgesetzt:

1. Praktische Curse.

Lehrgegenstand sind die gebräuchlichen Methoden zum Studium der gährungs- und krankheitserregenden Mikro-Organismen. Besonders berücksichtigt werden die im Kaiserlichen Gesundheitsamt üblichen hygienisch wichtigen Methoden zur Untersuchung von Luft, Trinkwasser, Boden, Nahrungsmitteln.

Die Curse werden in 4 Stunden (2 Doppelstunden) wöchentlich während der Dauer des Semesters abgehalten. Je nach der Anzahl der Anmeldungen werden Parallel-Curse eingerichtet.

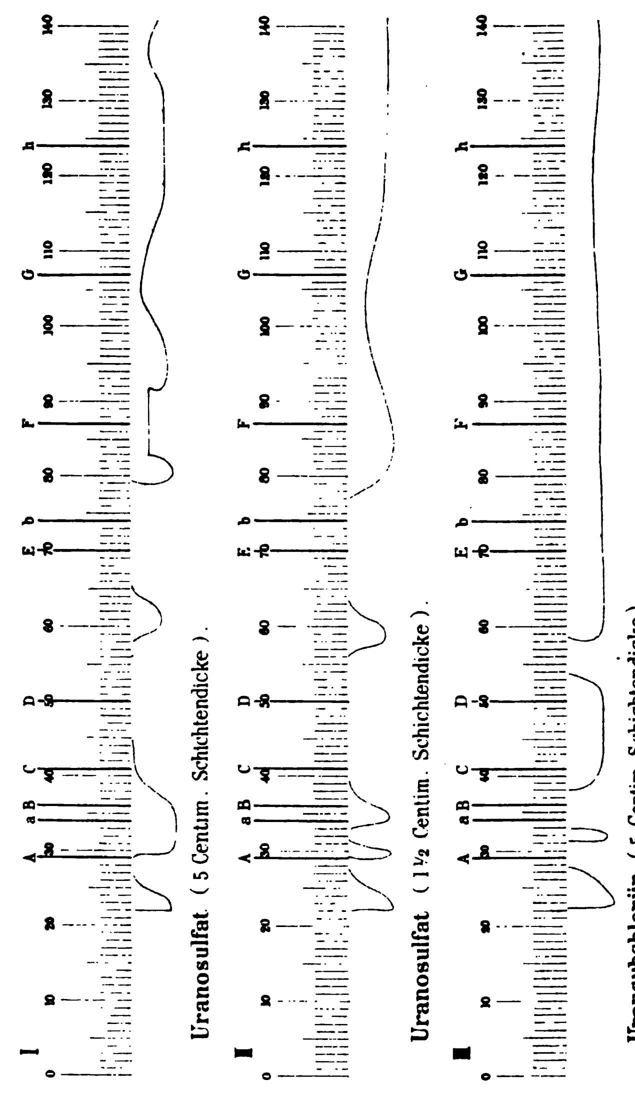
Den Theilnehmern werden vom Laboratorium alle erforderlichen Apparate und Reagentien gestellt, auch die Mikroskope — sofern die Theilnehmer nicht selbst ein für derartige Untersuchungen geeignetes Mikroskop (mit Oelimmersion und Abbé'scher Beleuchtung) besitzen. Die Theilnehmer sind für Beschädigungen der von ihnen benutzten Mikroskope und sonstigen Apparate verantwortlich und haben eventuell den verursachten Schaden zu vergüten.

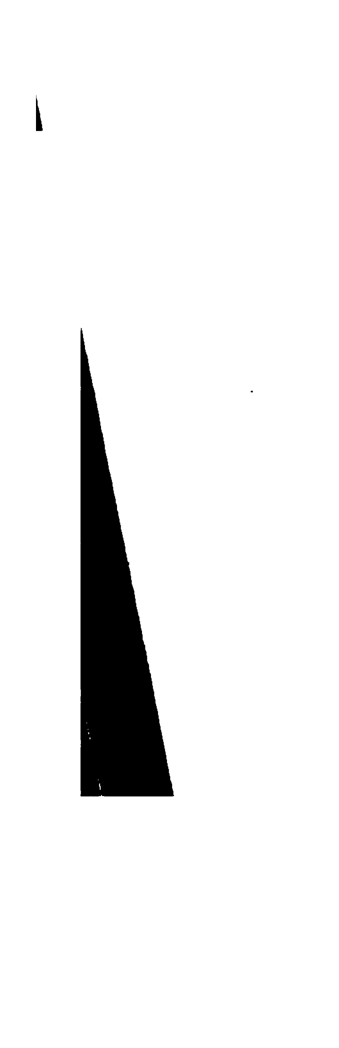
Das Honorar beträgt pro Semester 50 Mark.

2. Bakteriologische Uebungen.

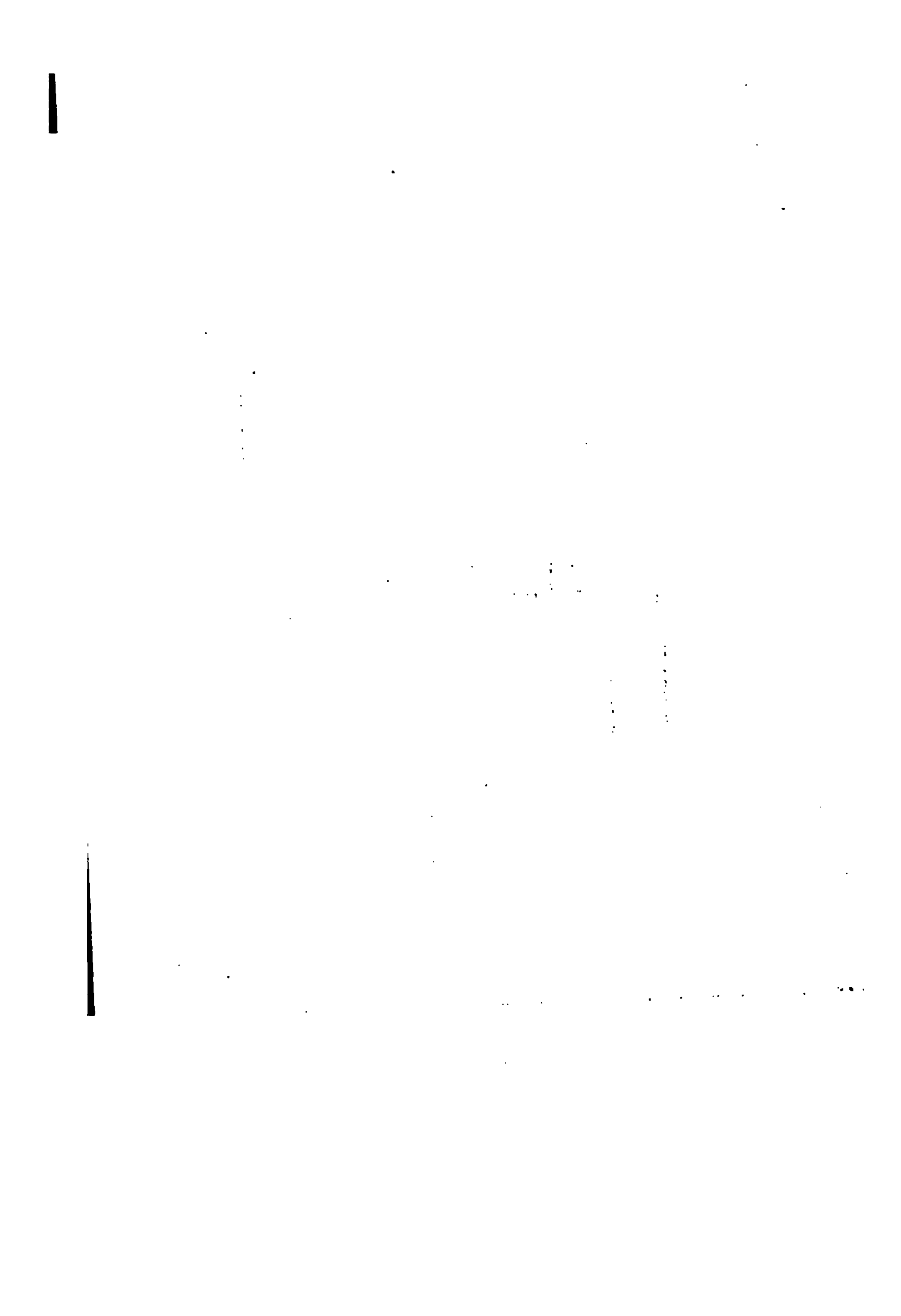
Dieselben bieten Gelegenheit sich mit der Anwendung der bakteriologischen Untersuchungsmethoden eingehender vertraut zu machen, resp. selbstständige Arbeiten auf diesem Gebiete auszuführen.

Wer sich an diesen Uebungen betheiligen will, muss einen Platz in der hygienisch-bakteriologischen Abtheilung ganztägig oder halbtägig


Absorptions - Spectren.
I
Uranosulfat (5 Centim. Schichtendicke).
II
Uranosulfat (1½ Centim. Schichtendicke).
III
Uransubchlorür (5 Centim. Schichtendicke).
A a B C D E b F G h
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140



Luft



ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE UND PROFESSOR, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS ZU WIESBADEN.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. HEINRICH FRESENIUS,

VORSTAND DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION UND DOCENT AM CHEMISCHEN LABORATORIUM ZU WIESBADEN.

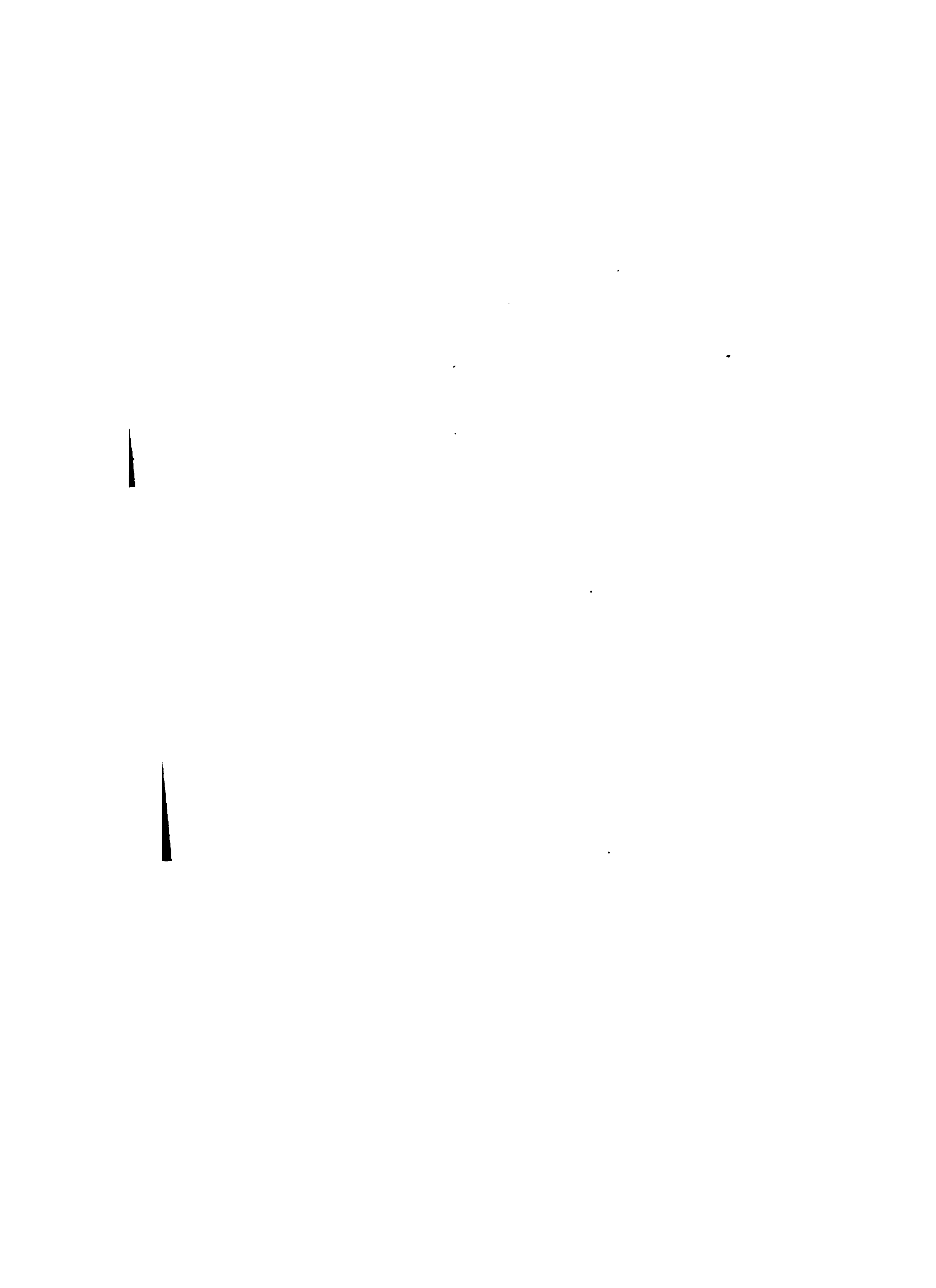
VIERUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND EINER LITHOGR. TAFEL.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1885.



Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von W. Fresenius.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von E. Hintz.

III. Chemische Analyse organischer Körper. Von W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Seite

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

IV. Specielle analytische Methoden. Von F. Hofmeister und W. Lenz.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche. Von W. Lenz.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.
Von F. Hofmeister.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.
Von W. Lenz.

V. Aequivalentgewichte der Elemente. Von **W. Fresenius.**

Ueber eine dokimastische Bleiprobe auf nassem Wege.

Von

C. Roessler.

Vor einer Reihe von Jahren beschrieb Storer*) ein Verfahren zum Probiren des Bleiglanzes auf nassem Wege, welches auf der Thatsache beruht, dass dieser bei Gegenwart von Zink und Salzsäure, unter Bildung von Schwefelwasserstoff und metallischem Blei, leicht und so gut wie vollständig zerlegt wird. Das unter solchen Umständen gefällte Blei ist bekanntlich von der Beschaffenheit eines lockeren Schwammes, der sich mit ausnehmender Leichtigkeit an der Luft oxydirt, und in Folge dessen, zum Zwecke des Wägens, nicht auf die gewöhnliche Weise getrocknet werden kann. Storer empfiehlt daher, das Trocknen des zuvor mit reinem Wasser gewaschenen Schwammes in einer Atmosphäre von Leuchtgas vorzunehmen. — Das Verfahren gibt, sorgsam ausgeführt, bei Anwendung von reinem Bleiglanz gute Resultate, wenn auch nicht geleugnet werden kann, dass die überaus leichte Oxydirbarkeit des schwammigen Bleies, sowie dessen Angrifflichkeit durch reines Wasser**) nicht selten Veranlassung zu Fehlern geben mag.

Es leuchtet wohl ein, dass in den eigentlich praktischen Fällen, nämlich da, wo es sich um die Bestimmung des Bleigehaltes in Erzen und Hüttenproducten handelt, von einer Anwendung des Verfahrens in

*) Chem. News 1870, p. 137. — Diese Zeitschrift **9**, 514.

) Stolba (Journ. f. prakt. Chemie **101, 150; diese Zeitschrift **7**, 102), welcher auf die Bestimmung des Bleies durch Fällung mit Zink in anderen Salzen zuerst aufmerksam gemacht hat, räth, das Auswaschen des Schwammes mit Brunnenwasser vorzunehmen. — Bei den vielfach widersprechenden Angaben über das Verhalten des Bleies gegenüber dem Brunnenwasser mag hierüber bemerkt sein, dass bei Anwendung eines solchen, wie es dem Verfasser dieses zu Gebote stand, die einzelnen Abgüsse vom Schwamme auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sich zwar minder stark gefärbt zeigten, als wenn das Auswaschen mit reinem Wasser geschehen war, nichts desto weniger aber wiesen die Färbungen auf einen nicht gerade gering zu schätzenden Bleigehalt hin.

der beschriebenen Kürze keine Rede sein kann, da man wohl kaum jemals in der Lage sein wird, den durch das Zink gefällten Metallschwamm als reines Blei betrachten zu können. Sind es allein nur in Säuren unlösliche Erden, welche dem Schwamme beigemengt sind, so gelangt man noch verhältnissmässig rasch zum Ziele, indem man denselben mit verdünnter Salpetersäure behandelt und das Ungelöste von dem Gewichte des getrockneten Schwammes in Abzug bringt. Enthält dagegen der Schwamm ausser dem Blei noch andere Metalle, so bleibt keine andere Wahl, als nun erst die eigentliche Bestimmung des ersteren vorzunehmen.

Es muss zwar zugegeben werden, dass auch unter solchen Umständen die vorherige Abscheidung des Bleies als Metall einen gewissen Vortheil darbietet, in so fern man hierdurch in den Stand gesetzt wird, die beigemengte Gangart auf eine bequeme Weise beseitigen zu können, während man zugleich das Blei in eine Lösung bekommt, in der es leicht auf jede beliebige Weise bestimmt werden kann; trotz alledem aber entbehrt das ganze Verfahren dann immer noch derjenigen Einfachheit, wie man sie von einer »Probe« eigentlichen Sinnes verlangt.

Will man die Abscheidung des Bleies in der Gestalt eines Schwammes zur Grundlage einer dokimastischen Probe machen, so erscheint es zunächst wünschenswerth, denselben von vornherein in einem solchen Zustande der Reinheit zu erhalten, dass er unmittelbar hierauf in eine zur endgültigen Wägung geeignete Form gebracht werden kann, ferner aber auch die Ueberführung des Schwammes in die wägbare Form auf eine mehr praktische Weise zu bewerkstelligen, als es durch Trocknen desselben in einer Leuchtgasatmosphäre geschieht. *)

Ich werde im Folgenden ein derartiges Verfahren beschreiben, welches im Wesentlichen darin besteht, dass man den Schwamm mit einer zuvor gewogenen Menge Wood'schen Metalles legirt, worauf sich dann aus dem Gewichte der entstehenden Legirung unmittelbar die Menge des vorhandenen Bleies ergibt. Als besondere Vorzüge dieses Verfahrens mögen u. A. diejenigen hervorgehoben werden, dass ein Auswaschen des Schwammes nicht erforderlich ist, und dass dieser erdige

*) In den Laboratorien der Hüttenwerke wird man ohnedies zumeist auf die Anwendung von Leuchtgas verzichten müssen; die Verwendung von Wasserstoffgas aber, welches mit dem gleichen Erfolge benutzt werden kann, ist mit Umständen verknüpft, da man dasselbe besonders zu diesem Zwecke herstellen muss.

Substanzen in beliebiger Menge, unbeschadet des Erfolges beigemischt enthalten darf, wonach deren vorherige Abscheidung unterbleiben kann.

Uebergiesst man schwammiges Blei, welches man aus einem Salze desselben — Sulfat oder Chlorid — abgeschieden hat, in einem Reagirröhrchen mit etwas Wasser, welches mit Salzsäure ganz schwach angesäuert ist, fügt eine hinreichende Menge Wood'schen Metalles hinzu und erhitzt über einer kleinen Flamme, so wird das Metall, sobald es geschmolzen ist, von dem Schwamme aufgesaugt; rührt man alsdann die Masse mit einem Glasstäbchen um, so ist dieselbe in wenigen Augenblicken zu einem glänzenden Korne zusammengeflossen. Sind dem Schwamme erdige Substanzen beigemengt, wie Quarz-, Schwerspath-, Feldspathpulver u. dergl., so geht zwar das Legiren nicht immer mit der nämlichen Leichtigkeit von statten, wie bei einem reinen Schwamme, allein es gelingt vollkommen und zwar ohne dass von dem fremden Körper etwas in dem erstarrten Metalle zurück bleibt.*)

Das Wood'sche Metall vermag auf solche Weise etwa die Hälfte seines Gewichtes, oder mit anderen Worten, die doppelte Menge seines ursprünglichen Gehaltes an Blei aufzunehmen unter Bildung einer Legirung, welche in siedendem Wasser noch vollkommen flüssig ist.**)

*) Ein ähnliches Verfahren ist von Mohr (diese Zeitschrift **12**, 142) versucht worden, indem derselbe das durch Zink gefällte Blei mit einer zuvor gewogenen Menge Quecksilber amalgamirte; die damit erhaltenen Resultate fielen jedoch nach seiner Angabe jedesmal zu niedrig aus. — Die Erfahrungen, welche ich selbst mit dieser Art, das Blei zu wägen, gemacht habe, sind bessere gewesen; so erhielt ich bei einem Bleiglanze, welcher durch die Gewichtsbestimmung in der Form von Sulfat einen Gehalt von 86,1 % Blei ergeben hatte, die Zahlen 86,08, 86,19 und 86,21 %. Das Trocknen des Amalgames geschah hierbei im Exsiccator, doch konnte dasselbe auch ohne Gefahr einer Verflüchtigung von Quecksilber bei 100° C. vorgenommen werden. — Unausführbar war jedoch das Verfahren, wenn dem Schwamme erdige Körper beigemengt waren. In diesem Falle hatte es nicht gelingen wollen, durch einen mehr oder minder grossen Zusatz von Quecksilber das Amalgam von einer solchen Consistenz zu erhalten, welche es gestattete, dasselbe ohne Verlust von der trüben Flüssigkeit zu trennen, während es gleichzeitig frei von Einschlüssen des fremden Körpers war. — Zugleich mag hier noch der erfolglosen Bemühungen Mohr's gedacht sein, den Bleischwamm unter Anwendung von Paraffin, eines cyankaliumhaltigen Flussmittels, sowie unter Wasserstoffgas zu einem regulinischen Korne zusammenzuschmelzen. Auch eigne, in dieser Richtung unternommene Versuche haben mich belehrt, dass man auf einem derartigen Wege zu keinem für eine „Probe" hinreichend zuverlässigen Resultate gelangt.

**) Den Schmelzpunkt des Wood'schen Metalles, sowie den der blei-

Stellt man den nämlichen Versuch an mit einem Schwamme, welchen man nach Storer's Verfahren aus Bleiglanz oder gefälltem Schwefelblei dargestellt hat, so begegnet man einem unerwarteten Hindernisse. Wie im vorigen Falle wird das geschmolzene Metall von dem Schwamme zu einer anfangs vollkommen glänzenden Masse aufgesaugt; rührt man dann dieselbe mit dem Glasstäbchen um, so macht sich alsbald das Vorhandensein eines schwarzen Körpers bemerkbar, welcher sich in dem flüssigen Metalle vertheilt und dem Zusammenfliessen desselben entgegenwirkt. Bei fortgesetztem Umrühren verliert dieses immer mehr seinen anfänglichen Glanz und überzieht sich mit einer grauen Haut, während gleichzeitig der Meniscus sich abflacht.

Ohne Zweifel wird dieses Verhalten verursacht durch die Gegenwart einer, wenn auch nur höchst geringen Menge unzersetzten Schwefelbleis, welche in dem nach Storer's Verfahren dargestellten Schwamme, wie es scheint, stets*) enthalten ist. Denn schmilzt man das Metall

reicheren Legirungen in präciser Weise anzugeben, ist nicht gut möglich, da diese nicht bei einer bestimmten Temperatur als Ganzes flüssig werden, sondern sich zunächst in einen festen und einen flüssigen Theil trennen, oder anders gesagt, einen breiartigen Zustand annehmen. Die Grenzen zwischen dem Beginne des Erweichens und dem Zustande vollkommenen Flüssigseins fand ich für nachstehende Legirungen etwa innerhalb der folgenden Temperaturen liegend:

Verhältniss zwischen ursprünglicher und aufgenommener Bleimenge		
1 : 0	(reines Woodmetall)	68 und 73° C.
1 : 1	„ „	71 „ 86° „
1 : 1,5	„ „	73 „ 93° „
1 : 2	„ „	78 „ 98° „

*) Man findet mehrfach die Behauptung ausgesprochen, dass der nach Storer's Verfahren dargestellte Schwamm unzersetztes Schwefelblei in beträchtlicher Menge eingeschlossen enthalte; Alb. B. Clark jun. (Wittstein's Vierteljahrsschr. **20**, 291; diese Zeitschrift **11**, 460) spricht sogar von $^1/_4$ bis $^1/_3$ der ganzen Probe. Diese Angaben kann ich nach eignen Erfahrungen nicht bestätigen. Das oben erwähnte Verhalten musste mir Veranlassung geben, eine Anzahl solcher Schwämme auf ihren Schwefelgehalt zu untersuchen. Es geschah dieses in der bekannten Weise durch Schmelzen mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natrium und Prüfung der erhaltenen Schmelze auf etwa entstandene Schwefelsäure. In keinem einzigen Falle war es mir jedoch möglich, eine einigermaassen erhebliche Menge hiervon nachzuweisen; die betreffenden Lösungen blieben sämmtlich auf Zusatz von Chlorbaryum im Anfange völlig klar und erst nach längerem Stehen schied sich eine kleine, wiewohl unwägbare Menge Baryumsulfat aus. Ich konnte hieraus die Ueberzeugung ge-

unter etwas schwacher Salzsäure, so riecht das entweichende Gas deutlich nach Schwefelwasserstoff, so lange, bis es seinen metallischen Glanz wieder erlangt hat.

Die Nachtheile, welche das erwähnte Verhalten mit sich bringt, bestehen darin, dass sich, namentlich bei Gegenwart erdiger Substanzen, leicht einzelne Theilchen des Schwammes der Vereinigung mit dem Metalle entziehen, oder dass späterhin sich solche von der Legirung wieder losreissen, in Folge dessen dann auf die eine oder die andere Weise Veranlassung zu Verlusten gegeben ist.

Kocht man den Schwamm einige Minuten lang mit starker Salzsäure aus, verdünnt hierauf mit Wasser und reducirt das entstandene Chlorblei durch einen erneuten Zusatz von Zink, so gibt jetzt der Schwamm beim Legiren in der Regel ein rein aussehendes Metall. Für die Zwecke der Probe erscheint es jedoch geeigneter, von der Abscheidung des Bleies nach Storer's Verfahren gänzlich abzusehen und, wie es bereits von Mohr (a. a. O.), wenn auch ohne zwingenden Grund empfohlen worden ist, den Bleiglanz zunächst durch kochende Salzsäure zu zerlegen und hierauf erst aus der entstandenen Lösung das Blei durch Zink zu fällen. Die Abscheidung des Bleies erfordert zwar auf solche Weise eine etwas längere Zeit, bei der geringen Menge Substanz jedoch, welche man zur Ausführung der Probe verwendet, dürfte dieser Umstand nicht erheblich in's Gewicht fallen.

Die Anwendung des Wood'schen Metalles zu dem vorliegenden Zwecke setzt natürlich voraus, dass dieses sowohl, wie die nach der Aufnahme des Bleies entstandene bleireichere Legirung nach dem Schmelzen unter wenig, mit Salzsäure schwach angesäuertem Wasser*) keine Gewichtsveränderung zeigt, oder dass wenigstens, falls eine solche sich ergeben sollte, dieselbe so geringfügig sei, dass sie vernachlässigt werden kann.

---

winnen, dass die in den Schwämmen enthaltene Menge Schwefelblei eine nur höchst geringfügige war, keinenfalls so gross, um hinsichtlich ihres Gewichtes das Resultat beeinträchtigen zu können; immerhin aber war dieselbe gross genug, um den erwähnten Uebelstand hervorzurufen.

*) Eine schwach saure Reaction des Wassers ist unbedingt erforderlich, wenn die Aufnahme des schwammigen Bleies durch das Wood'sche Metall erfolgen soll. Auch bei der späterhin als nothwendig sich erweisenden Umschmelzung der Legirung ist diese, um die Oberfläche metallisch zu erhalten, zweckmässig. Es genügt, wenn man zu je 100 cc Wasser einen Tropfen gewöhnlicher verdünnter Salzsäure setzt.

Die hierüber angestellten Versuche haben das folgende Verhalten geben. Schmilzt man in einem kleinen Reagirröhrchen eine genau ewogene Menge einiger Gramme Wood'schen Metalles unter so viel angesäuertem Wasser, dass es hiervon bedeckt ist, und lässt hierauf langsam erkalten, so erhält man einen kleinen Regulus von etwas mattpoliturartigem Glanze. Wägt man denselben, nachdem man ihn sorgfältig mit einem Tuche abgetrocknet hat, so wird man nicht selten die Erfahrung machen, dass sein Gewicht etwas grösser ist, wie dasjenige des ursprünglich eingewogenen Metalles. Betrachtet man dann in einem solchen Falle den Regulus aufmerksam durch die Lupe, so wird man jedesmal auf dessen Oberfläche eine oder mehrere undichte Stellen entdecken, durch welche es verursacht wurde, dass eine gewisse Menge Wasser in das Innere desselben gelangte, in Folge dessen dann sein Gewicht vermehrt wurde. Lässt sich dagegen auf der Oberfläche des Metalles auch nicht die geringste Andeutung einer vorhandenen Höhlung wahrnehmen, so wird dessen Gewicht entweder genau gleich dem anfänglichen sein oder doch nur 1 bis 2 Decimilligramme weniger betragen, falls man etwa nicht gerade die Menge des Wassers allzu gross genommen und das Schmelzen zu lange fortgesetzt hatte.

Gleich hierbei mag erwähnt werden, dass derartige Undichtigkeiten des Metalles weit seltener auftreten, wenn man für eine rasche Abkühlung desselben Sorge trägt und zu dem Ende das Röhrchen mit dem geschmolzenen Metalle unter kaltes Wasser taucht. Der Regulus zeigt dann nicht einen matten, sondern spiegelnden Glanz.

Zerhaut man das langsam erkaltete Metall mittelst eines scharfen Meisselchens, so zeigt dessen Bruchfläche, wie dieses nicht anders zu erwarten ist, eine krystallinische Textur. Diese letztere ist auf der Oberfläche des Metalles nur wenig erkennbar, welche, wie bereits erwähnt, zwar etwas matt, immerhin aber von einem noch ziemlich lebhaften Glanze ist. — Anders verhält sich das Metall, nachdem man es mit einer seinem ursprünglichen Gehalte gleichen Menge Blei legirt ha Die krystallinische Textur, welche dasselbe im Inneren zeigt, gi sich auch auf der Oberfläche zu erkennen und zwar in einem sta ausgeprägten Maasse: dieselbe erscheint rauh und glanzlos. Metall ist dann stets wasserhaltig, hier jedoch nicht etwa in F einer ausgesprochenen Höhlung, sondern verursacht durch die kry nische Beschaffenheit der Oberfläche und der hierdurch bedingten sität.

Will man die Aufnahme von Wasser vermeiden, so ist es erforderlich, die Bildung krystallinischer Textur durch eine möglichst rasche Abkühlung des Metalles zu unterdrücken. Um dieses zu erreichen, genügt es jedoch nicht, das Röhrchen mit dem geschmolzenen Metalle unter kaltes Wasser zu tauchen, sondern man muss das flüssige Metall in kaltes Wasser ausgiessen; die Abkühlung geschieht auf erstere Art nicht plötzlich genug, was man sofort daran erkennt, dass die untere Fläche des Königs — also da, woselbst die Abkühlung in Folge der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Glases später erfolgt, als wie von oben her — sich stets krystallinisch zeigt. Damit in der That jedoch der Zweck mit Zuverlässigkeit erreicht wird, ist es nothwendig, dass die Legirung vollkommen homogen sei. Hat man es nach dem Legiren des Schwammes versäumt, mit dem Glasstäbchen sorgfältig umzurühren, so kann das Metall selbst nach dem Ausgiessen bis zu mehreren Milligrammen Wasser zurückhalten, auch ohne dass sich solches durch ein deutliches Merkmal an der Oberfläche kundgibt.

Ueber vorkommende Gewichtsveränderungen, welche die bleireichere Legirung unter dem Einflusse der genannten, unten genauer beschriebenen Operation erfährt, gibt die nachfolgende Reihe von Wägungen Kenntniss:

Wägungen	Differenzen
g	*mg*
2,5043	
	0,0
2,5043	
	— 0,1
2,5042	
	— 0,2
2,5040	
	— 0,1
2,5039	
	— 0,1
2,5038	
	— 0,1
2,5037	
	— 0,2
2,5035	
	0,0
2,5035	
	— 0,1
2,5034	
	— 0,1
2,5033	
Mittel	— 0,1

Um das zur Ausführung der Probe erforderliche Metall, und zwar in der hierzu geeigneten Form, herzustellen, verfährt man auf die folgende Weise. In einen zum schwachen Rothglühen erhitzten hessischen

Tiegel trägt man nacheinander 20 Theile reines Wismuth,*) 10 Theile Blei, 5 Theile Cadmium und 5 Theile Zinn ein, rührt mit einem Glasstabe gut um und giesst dann das Metallgemisch auf einen Porzellanteller aus. Streut man während des Schmelzens etwas Salmiak in den Tiegel, so verhindert man die Bildung von Oxyd; das Metall bleibt auf seiner Oberfläche blank und fliesst bis auf den letzten Rest aus dem Tiegel.

Das nöthigenfalls mit einer Bürste gereinigte Metall erhitzt man hierauf in einer Porzellanschale unter etwas Wasser, dem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, zum Schmelzen, durchmischt es noch einmal recht sorgfältig und taucht dann die Schale von aussen in kaltes Wasser. Den erhaltenen Metallkuchen zerschlägt man nunmehr, nachdem er abgetrocknet ist, in kleine Stückchen und wägt von diesen auf einer Handwage einzelne Portionen im Gewichte von annähernd 2 *g* ab, welche man vorläufig auf eine Reihe bereitliegender Kartenblätter verbringt, um sie nachher zu kleinen Königen umzuschmelzen.

Zu diesem Zwecke verwendet man ein 40 bis 45 *mm* langes und circa 15 *mm* weites Röhrchen mit möglichst dünnem, gleichförmigem Boden, welches man sich aus einem kleinen Reagirrohre darstellt, indem man dasselbe in der erwähnten Entfernung vom Boden absprengt und den scharfen Rand in einer Flamme rund schmilzt. In ein solches Röhrchen bringt man das abgewogene Metall, giesst etwas angesäuertes Wasser darauf und erhitzt es über einer kleinen Spiritusflamme zum Schmelzen. Hierauf lässt man das Metall unter einigem Umschwenken so weit erkalten, bis es anfängt etwas dickflüssig zu werden und taucht dann das Röhrchen rasch unter kaltes Wasser.

Wie bereits vorhin bemerkt, fallen die Könige, wenn man in dieser Weise verfährt, nur selten undicht aus. Nichtsdestoweniger werden sich bei Darstellung einer grösseren Anzahl in der Regel einige vorfinden, welche fehlerhaft sind; diese hat man alsdann auszuscheiden und nochmals umzuschmelzen.

Von solchen Königen oder Körnern, wie ich sie in der Folge nennen will, stellt man sich einen dem vorliegenden Bedürfniss ent-

---

*) Das unreine, antimon- und arsenhaltige Wismuth des Handels lässt sich zu diesem Zwecke nicht verwenden, da das damit erhaltene Metall beim Schmelzen unter Wasser nicht leichtflüssig und glänzend, sondern teigig und mit einer grauen Haut bedeckt ist.

sprechenden Vorrath her und bewahrt denselben in der Nähe der Wage auf.

Nach dem angegebenen Legirungsverhältnisse enthält jedes Korn 1 *g* Wismuth, 0,5 *g* Blei, 0,25 *g* Zinn und 0,25 *g* Cadmium; dasselbe vermag, gemäss der früher gemachten Angabe, im Maximum etwa 1 *g* Blei aufzunehmen. Damit das Metall jedoch in Folge des vermehrten Bleigehaltes nicht allzuviel von seiner Leichtflüssigkeit verliere, erscheint es gerathen, im Allgemeinen zur Ausführung der Probe nur so viel von der Substanz zu verwenden, dass die darin enthaltene Bleimenge nicht viel mehr wie 0,5 *g* beträgt.

Es mag endlich hier noch darauf hingewiesen werden, dass die Körner, falls man das hier als zweckmässig empfohlene Gewicht von 2 *g* beibehalten will, wohl nicht zu schwer sein dürften, um auch nach der Aufnahme des Bleies auf der in den Probirlaboratorien gebräuchlichen Kornwage noch ausgewogen werden zu können. —

Ich wende mich nunmehr im Speciellen zur Beschreibung der Probe in ihrer praktischen Ausführung und zwar zunächst, wenn es sich um die Untersuchung solcher Substanzen handelt, welche ausser Blei keine anderen durch Zink fällbaren Metalle enthalten; auch die Abwesenheit von Schwefelverbindungen, welche durch kochende Salzsäure nicht zersetzbar sind, wie Eisenkies u. dergl., ist für diesen Fall vorausgesetzt.

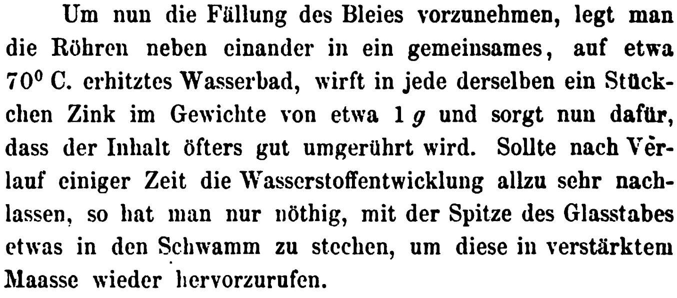
Als Gefässe, worin man die Behandlung des Probirgutes mit Salzsäure, sowie die darauffolgende Fällung des Bleies durch Zink vornimmt, benutzt man zweckmässig etwas weite Reagirröhren von etwa 50 bis 60 cc Inhalt. Ein jedes Rohr trägt auf seiner Mündung ein kleines Glastrichterchen, dessen Hals man mit Hülfe der Feile abgenommen hat, und durch dessen Oeffnung ein dünner, leicht an dieselbe anschliessender Glasstab gesteckt ist, der am unteren Ende in eine nicht allzu scharfe Spitze ausläuft. (Siehe Figur 1 auf Seite 10.) Beim Erhitzen befinden sich die Röhren auf einem geeigneten Gestelle, woselbst sie, nebeneinander, in geneigter Lage, sämmtlich mit ihrer Mündung nach vornen gerichtet, gehalten werden.

Hat man die Röhren mit dem abgewogenen Probirgute beschickt, so fügt man demselben soviel Salzsäure von 1,10 spec. Gew. hinzu, dass diese etwa das 30 fache von der Menge des vorhandenen Schwefelbleies

beträgt,*) erhitzt hierauf so lange, als man noch eine Einwirkung der Säure wahrnimmt und verdünnt dann den Inhalt mit etwa dem gleichen Volumen Wasser. Uebrigens trage man Sorge dafür, dass die Röhren nicht mehr als bis zur Hälfte mit der Flüssigkeit angefüllt sind.

Das Erhitzen so lange fortzusetzen, bis jede Spur von Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, ist weder nothwendig noch räthlich; im Gegentheile, wovon weiter unten noch ausführlicher die Rede sein wird, es gereicht der Probe zum Vortheil, wenn in der Flüssigkeit noch Schwefelwasserstoff zurückbleibt.

Fig. 1.



Um nun die Fällung des Bleies vorzunehmen, legt man die Röhren neben einander in ein gemeinsames, auf etwa 70° C. erhitztes Wasserbad, wirft in jede derselben ein Stückchen Zink im Gewichte von etwa 1 *g* und sorgt nun dafür, dass der Inhalt öfters gut umgerührt wird. Sollte nach Verlauf einiger Zeit die Wasserstoffentwicklung allzu sehr nachlassen, so hat man nur nöthig, mit der Spitze des Glasstabes etwas in den Schwamm zu stechen, um diese in verstärktem Maasse wieder hervorzurufen.

Glaubt man annehmen zu dürfen, dass die Fällung des Bleies der Hauptmenge nach beendigt ist, so spritzt man mit Hülfe eines feinstrahligen Spritzfläschchens das Trichterchen ab und zieht es über den Glasstab heraus, um nun das öfters zu wiederholende Umrühren ungehinderter vornehmen zu können. Gleichzeitig thut man gut daran, noch ein kleines Zinkstückchen in das Rohr zu werfen.

Hat die Entwicklung von Wasserstoffgas aufgehört, so handelt es sich nunmehr um die Prüfung, ob in der Flüssigkeit kein Blei mehr enthalten ist. Zu dem Ende nimmt man das betreffende Rohr aus dem Wasserbade, wirft in dasselbe ein kleines Stückchen Magnesiumband von etwa 4 *qmm* Grösse und sorgt durch geeignetes Schütteln dafür, dass sich dasselbe in einem möglichst grossen Theile der Flüssigkeit herumzutreiben genöthigt ist. Verschwindet hierbei das Magnesium vollständig, so ist die Flüssigkeit bleifrei. Verbleibt dagegen ein auf der Oberfläche schwimmender Rückstand, etwa gar ein grösseres schwarzes Bällchen, so ist noch ein weiterer Zinkzusatz erforderlich. Die Grösse

---

*) Bei Vorhandensein von Carbonaten hat man dementsprechend mehr Säure anzuwenden.

des verbliebenen Rückstandes gewährt hierbei einen Anhaltspunkt, ob man zur Entfernung des in der Lösung noch vorhandenen Bleies mit einem kleineren oder grösseren Zinkstückchen ausreichen wird.*)

Ich ziehe diese Art der Prüfung derjenigen mit Schwefelwasserstoffwasser vor, einmal weil ich sie für bequemer und auch für genauer halte**), ferner aber auch aus dem Grunde, weil man, für den Fall dass die Fällung des Bleies noch nicht beendigt sein sollte, dann genöthigt wäre, die mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffwasser versetzte Probe wieder in das Rohr zurückspülen zu müssen, wozu es in der Regel an Raum mangelt.

Hat man sich von der vollständigen Ausfällung des Bleies überzeugt, so bleibt nur noch zu prüfen übrig, ob im Inneren des Schwammes kein ungelöstes Zink mehr verborgen ist. Zu dem Zwecke sticht man mit der Spitze des Glasstabes an verschiedenen Stellen in den Schwamm und achtet darauf, ob man nicht mehr das Geräusch entweichenden Wasserstoffgases wahrnimmt.

Hat man sich auch in dieser Beziehung Gewissheit verschafft, so drückt man den Schwamm etwas mit dem Glasstabe zusammen und giesst die Flüssigkeit ab. Ein Mitreissen von Schwammtheilchen ist hierbei nicht zu befürchten. Sollten erdige Substanzen in grösserer Menge bei dem Schwamme zugegen sein, so ist es zweckmässig, dieselben zuvor durch einiges Schütteln aufzuwirbeln, um sie zum grössten Theile mit dem Abgusse zu entfernen. Gleich darauf, nachdem man die Flüssigkeit von dem Schwamme abgegossen hat, übergiesst man denselben mit so viel Wasser, dass er hiervon bedeckt ist, und fügt, zur Abstumpfung der

---

*) Für die Beschaffung solcher Zinkstückchen von einer beliebigen, für den Augenblick gerade erwünschten Grösse, welche zugleich bei geringem Gewichte eine möglichst grosse Oberfläche besitzen, ist es für hier, wie für ähnliche Fälle äusserst bequem, das Metall in der Form eines dünnen Bleches vorräthig zu haben, welches leicht mit der Scheere durchschnitten werden kann. Man stellt sich dasselbe rasch dadurch her, dass man reines Zink in einem kleinen Porzellantiegelchen über der Spirituslampe zum Schmelzen bringt, etwas Salmiak darauf streut und nun das glänzend gewordene Metall von einiger Höhe herab auf einen Porzellanteller fallen lässt. Je nachdem dieses höher oder tiefer geschieht, hat man es ganz in der Hand, das Blech von jeder gewünschten Stärke zu erhalten.

**) Ich bemerke, dass Magnesium als solches das Blei aus salzsaurer Lösung nicht fällt, sondern es geschieht dieses nur durch Vermittlung eines in der Lösung befindlichen Zinksalzes; zunächst erfolgt die Bildung eines Zinkschwämmchens und dieses ist es alsdann, welches die Fällung des Bleies bewirkt.

noch vorhandenen freien Säure, etwas gefälltes Calciumcarbonat hinzu, so dass schliesslich die Flüssigkeit eine nur noch schwach saure Reaction besitzt.

Während die Fällung des Bleies von statten ging, hat man die frei zur Verfügung stehende Zeit zweckmässig dazu benutzt, die zu den Proben erforderliche Anzahl Körner abzuwägen und diese in einer den Ordnungsnummern entsprechenden Reihenfolge zum Gebrauche bereit zu legen.

Um nun den Schwamm zu legiren, lässt man das gewogene Korn sachte in das Rohr hinabgleiten, drückt, währenddem man über einer kleinen Spiritusflamme erhitzt, den Schwamm vermittelst des Glasstabes wider das schmelzende Metall und bewirkt dann durch abwechselndes Rühren und Umschwenken die Vereinigung beider. Ob man dieselbe vollständig erreicht hat, erkennt man daran, dass sich beim Umschwenken in der Flüssigkeit keine Schwammtheilchen mehr wahrnehmen lassen. Hierauf taucht man den unteren Theil des Rohres in kaltes Wasser, nimmt das erstarrte Korn heraus, spült es ab und legt es nach dem Abtrocknen vorläufig wieder an seine ursprüngliche Stelle. Also verfährt man der Reihe nach mit den übrigen Proben.

Wie bereits früher bemerkt, sind die so erhaltenen Körner noch nicht zum Wägen geeignet, da sie stets eine gewisse Menge Wasser enthalten. Dieser Wassergehalt ist zwar nicht gross, in der Regel zwischen 1 und 2 *mg* betragend, allein es können Fälle eintreten, in denen er auch weit mehr beträgt. Wollte man daher denselben im Allgemeinen unberücksichtigt lassen, so liefe man Gefahr, mitunter nicht unbeträchtliche Fehler zu begehen.

Die bequemste und praktischste Art, den Wassergehalt zu entfernen, ist die, dass man die Körner noch einmal unter wenig angesäuertem Wasser schmilzt und dann das flüssige Metall in kaltes Wasser ausgiesst. Zu dem Ende stellt man sich ein grösseres mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas bereit; in demselben befindet sich ein weites Reagirrohr, in welches man, dicht über dem Boden, um ein Durchschlagen desselben durch das hereinfallende Korn zu verhindern, eine Korkscheibe eingesetzt hat. — Man bringt nun das wasserhaltige Korn in das früher beschriebene Röhrchen, übergiesst es mit einer kleinen Menge angesäuerten Wassers und erhitzt es über der Lampe zum Schmelzen, während man gleichzeitig noch einmal recht sorgfältig mit einem Glasstäbchen umrührt. Hierauf hebt man mit der linken Hand das Reagirrohr etwas

über den Spiegel des im Becherglase befindlichen Wassers empor, bringt das Röhrchen mit dem geschmolzenen Metalle dicht neben dessen Mündung, lässt unter einigem Schütteln so weit erkalten, bis das Metall anfängt schwerflüssig zu werden, kippt dann das Röhrchen rasch um und lässt das Korn in das Rohr fallen.

Giesst man das geschmolzene Metall zu heiss aus, so wird das Korn, falls es nicht gar in mehrere Stücke zerreisst, leicht zackig und lässt sich dann schwierig abtrocknen, während in den gleichzeitig sich gerne bildenden Falten Wasser zurückbleiben kann. Dieses kann sich vorzugsweise dann ereignen, wenn die Menge des aufgenommenen Bleies nur gering, die Legirung also sehr leichtflüssig war.

Bei Befolgung des soeben beschriebenen Verfahrens dürfte es nicht leicht vorkommen, dass die Körner noch eine wägbare Menge Wasser zurückhalten. Nichtsdestoweniger erscheint es der Sicherheit halber empfehlenswerth, nach der Wägung die Operation zu einem wiederholten Male vorzunehmen. Zeigt sich bei der darauffolgenden Wägung das Gewicht des Kornes unverändert, oder um nicht mehr wie einen bis zwei Decimilligramm verringert, so darf man mit Beruhigung die anfängliche Wägung als die richtige betrachten.

Für den Fall, dass man es vorziehen sollte, die Körner durch trocknes Erhitzen zu entwässern, muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass hierbei das Metall sich auch bei dem allergeringsten Wassergehalte stark aufbläht, gleichzeitig Theilchen desselben umherschleudernd. Um also Verlusten zu entgehen, darf diese Operation nur in einem wohlbedeckten Gefässe vorgenommen werden. Am besten verwendet man hierzu zwei gut auf einander passende Uhrgläser, welche man sammt dem ursprünglichen Korne zuvor tarirt hat. Das Erhitzen nimmt man zweckmässig auf einer heissen Eisenplatte vor. Es mag übrigens daran erinnert werden, wenn auch ein grösserer Fehler hierdurch gerade nicht verursacht werden kann, dass die von dem Korne eingeschlossene Flüssigkeit nicht eigentlich reines Wasser, sondern vielmehr eine verdünnte Salzlösung ist.

Verfahren, wenn die Probesubstanz ausser Blei noch andere durch Zink fällbare Metalle, bezw. durch Salzsäure unzersetzbare Schwefelverbindungen enthält, jedoch mit Ausnahme des Antimon's.

Würde Kupferkies, dieser häufige Begleiter des Bleiglanzes, an kochende Salzsäure kein Kupfer abgeben, wie es von Mohr (a. a. O.)

behauptet worden ist, so wäre es in einem solchen Falle das einfachste, das Blei aus dem Probirgute zu extrahiren. Ich habe indessen die Erfahrung gemacht, dass beim Kochen von Kupferkies mit starker Salzsäure allerdings nicht unbeträchtliche Mengen von Kupfer in die Lösung übergehen. Es bleibt somit keine andere Wahl, wie es bei jeder anderen Methode auch zu geschehen hat, als das Blei in Sulfat überzuführen und die Salze der fremden Metalle durch Auswaschen zu entfernen.

Zu dem Ende übergiesst man die in dem Reagirrohre befindliche Substanz mit einigen Cubikcentimetern Königswasser, *) setzt auf die Mündung des ersteren einen Glasklicker und erhitzt bis zur beendigten Zersetzung. Hierauf entfernt man den Klicker, nachdem man ihn abgespritzt hat, gibt in das Rohr etwas Schwefelsäure und erhitzt nun von Neuem so lange, bis man die Dämpfe der letzteren entweichen sieht. **)

Nach dem Erkalten füllt man das Rohr etwa bis zur Hälfte mit Wasser an, erhitzt einige Zeit, um die Sulfate der fremden Metalle in Lösung zu bekommen, lässt absitzen und giesst die klare Flüssigkeit durch ein sehr kleines Filterchen ab mit der Vorsicht, dass von dem Bodensatze so wenig als möglich auf das letztere gelange. Durch wiederholte Aufgüsse von schwefelsäurehaltigem Wasser wäscht man hierauf den das Bleisulfat enthaltenden Bodensatz so lange aus, bis man, nach Maassgabe einer angestellten Berechnung, oder auch durch Vornahme einer speciellen Prüfung die Ueberzeugung hat, dass keine wägbare Menge fremder Metalle mehr bei demselben vorhanden sein kann. Jetzt stellt man das Rohr unter das Trichterchen, übergiesst das Filter nach und nach in einzelnen Portionen mit 10 *cc* heisser Salzsäure von 1,10 specifischem Gewicht und wäscht es schliesslich noch mit 10 *cc* heissen Wassers aus. Es hat sich gezeigt, dass es auf solche Weise in

*) Ein etwaiger Silbergehalt des Probirgutes verbleibt in diesem Falle bei dem Bleisulfat, gelangt also späterhin in Gemeinschaft mit dem Blei zur Wägung. Will man dieses vermeiden, so muss man anstatt Königswasser chlorfreie, rauchende Salpetersäure anwenden.

**) Nimmt man das Erhitzen der Röhren zum Zwecke des Verdampfens der Säure, wie es gewöhnlich geschieht, in freier Luft vor, so bedarf man hierzu einer sehr geraumen Zeit, da die im oberen, kälteren Theile derselben sich verdichtende Säure stets wieder zurückfliesst. Bedient man sich jedoch hierzu eines von unten her auf die nöthige Temperatur erhitzten Blechkastens, in welchem sich die Röhren ihrer ganzen Länge nach, nebeneinander, in geneigter Lage befinden, derart, dass nur deren Mündungen aus den an der Längsseite angebrachten schlitzförmigen Oeffnungen hervorragen, so geht das Verdampfen der Säure ausserordentlich rasch und mit vollkommenster Sicherheit von statten.

allen Fällen gelingt, die geringe Menge des bei dem Abgiessen auf das Filter gelangten Bleisulfates von demselben zu entfernen und mit der in dem Rohre befindlichen Hauptmenge zu vereinigen. Die Fällung des Bleies geschieht alsdann auf die früher beschriebene Weise, nur soll hier noch hinzugefügt werden, dass es zweckmässig ist, dem Wasser, womit man gegen das Ende der Fällung hin das Trichterchen abspritzt, etwas Schwefelwasserstoffwasser zuzusetzen. Dieser Zusatz ist um deswillen anzurathen, weil in diesem Falle die Gefahr eine geringere ist, dass nach Auflösung des überschüssigen Zinkes wieder Blei in die Lösung geht.

Bei der nicht ganz geringfügigen Bedeutung, welche der zuletzt erwähnte Umstand für die Ausführung der Probe hat, erscheint es geeignet, denselben etwas genauer hier in Betracht zu ziehen. Hat man aus einem Bleisalze — Sulfat oder Chlorid — das Blei in der Form eines Schwammes gefällt, so macht sich alsbald nach Auflösung des überschüssigen Zink's die Neigung des ersteren bemerkbar, sich in der sauren Flüssigkeit zu lösen: die Oberfläche des Schwammes zeigt sich mit kleinen Gasbläschen bedeckt, welche langsam und geräuschlos in der Flüssigkeit emporsteigen, je nach der Temperatur und der Menge der vorhandenen freien Säure in mehr oder minder hohem Grade. Hat sich bei der Prüfung durch Magnesiumband die Flüssigkeit zu Anfang als vollkommen bleifrei erwiesen, so wird man nach nicht allzu langer Zeit, wenn man die Prüfung wiederholt, wieder die Bildung eines kleinen Bällchens wahrnehmen, ein Umstand, welcher dazu auffordert, alsbald nach der Auflösung des überschüssigen Zinkes die Flüssigkeit vom Schwamme abzugiessen.

Eine solche nachhaltig andauernde schwache Gasentwicklung ist auch zu beobachten bei einem Schwamme, welchen man nach Storer's Verfahren aus Bleiglanz dargestellt hat, obwohl, wie es nicht zu verkennen ist, in einem merklich geringeren Grade. Das nämliche ist der Fall, wenn man den Bleiglanz vor dem Zusatze des Zinkes in Salzsäure gelöst, die Lösung aber nicht bis zur Austreibung sämmtlichen Schwefelwasserstoffes gekocht hatte. In Uebereinstimmung hiermit steht die Erfahrung, dass es hier längere Zeit dauert, bevor ein Bleigehalt in der Flüssigkeit wieder nachweisbar ist, wie im vorigen Falle.

Offenbar ist es also die geringe Menge des in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Schwefelwasserstoffs, welche die Neigung des Bleies, sich in der sauren Flüssigkeit zu lösen, bis zu einem gewissen Grade abschwächt.

Wie es scheint, beruht diese Wirkung des Schwefelwasserstoffs darauf, dass sich auf der Oberfläche des Schwammes eine, wenn auch nur höchst unbedeutende Ablagerung von Schwefelblei bildet, welche dem darunter befindlichen Metalle einen theilweisen Schutz gegen die Einwirkung der sauren Flüssigkeit gewährt. So befremdend dieses auch erscheinen mag, wenn man bedenkt, dass Schwefelblei in einer Flüssigkeit von gleich starkem Säuregehalte unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht bestandfähig ist, so ist es doch der folgende Versuch, welcher für eine derartige Annahme spricht.

Giesst man in das Rohr, in welchem man die Ausfällung des Bleies aus einem Salze desselben vorgenommen hat, alsbald nach Auflösung des Zinküberschusses eine kleine Menge Schwefelwasserstoffwasser, setzt dann den Daumen auf die Mündung und kehrt das Rohr zur besseren Vermischung des Inhaltes einmal um, so gewahrt man, im Gegensatze zu dem anfangs nur spärlichen Auftreten von Bläschen, eine plötzlich nicht unbeträchtlich vermehrte Gasentwicklung; dieselbe dauert einige Zeit an, wird dann immer schwächer und hört endlich fast gänzlich auf. Die nämliche Erscheinung tritt dagegen nicht ein bei einem nach Storer dargestellten Schwamme, wie denn überhaupt nicht, wenn in der Flüssigkeit schon zuvor Schwefelwasserstoff vorhanden war.

Das eben erwähnte Verhalten lässt nicht wohl eine andere Deutung zu, als dass man annimmt, das plötzliche Auftreten einer grösseren Menge von Wasserstoff sei die Folge einer durch das schwammige Blei bewirkten Zersetzung des Schwefelwasserstoffs.

Um endlich noch der Wirkung des Schwefelwasserstoffs durch Zahlen einen Ausdruck zu geben, sei die nachfolgende Versuchsreihe hier mitgetheilt, bei welcher der Bleigehalt im Chlorblei durch je zwei paarweise neben einander ausgeführte Proben bestimmt wurde, das eine Mal mit Anwendung von Schwefelwasserstoffwasser, das andere Mal ohne dieselbe, so zwar, dass beide Proben nach Auflösung des Zinküberschusses gleich lange Zeit hindurch stehen blieben, bevor die saure Flüssigkeit vom Schwamme abgegossen wurde. Damit nach beendigter Ausfällung hinsichtlich der Menge der vorhandenen freien Säure, sowie des Grades ihrer Verdünnung keine Verschiedenheit bestehen konnte, war darauf Bedacht genommen, dass die Menge des Salzes, der Säure, des Wassers und des zur Fällung dienenden Zinkes in beiden Fällen die nämliche war.

	Zeit, nach welcher die Flüssigkeit vom Schwamme abgegossen wurde Stunden		Blei gefunden %	Blei berechnet %	Blei zu wenig gefunden %	Differenz. %
Bei der Wasserbadtemperatur von 70° C.	0	mit Zusatz von H_2S	74,42	74,46	0,04	0,02
		ohne „ „ „	74,40		0,06	
	½	mit Zusatz von H_2S	74,05	74,46	0,41	0,32
		ohne „ „ „	73,73		0,73	
Bei gewöhnlicher Temperatur	3	mit Zusatz von H_2S	74,37	74,46	0,09	0,35
		ohne „ „ „	74,02		0,44	
	4	mit Zusatz von H_2S	73,99	74,46	0,47	0,54
		ohne „ „ „	73,45		1,01	
	5	mit Zusatz von H_2S	73,69	74,46	0,77	0,69
		ohne „ „ „	73,00		1,46	

Aus vorstehend mitgetheilten Resultaten gibt sich die besprochene Wirkung des Schwefelwasserstoffs unzweideutig zu erkennen. Wenn hiernach auch der Schwefelwasserstoff keineswegs im Stande ist, dem metallischen Blei einen absoluten Schutz gegen die Einwirkung der sauren Flüssigkeit zu gewähren, so wird dessen Gegenwart doch stets dann von Nutzen sein, wenn man aus irgend welchem Grunde es versäumt hatte, die Flüssigkeit rechtzeitig vom Schwamme abzugiessen, indem der anders hierdurch verursachte Fehler jedenfalls um ein merkliches verringert wird.

Verfahren bei Gegenwart von Antimon.

Enthält die zu untersuchende Substanz Antimon, so geht dieses bei der Behandlung mit Salzsäure gleich dem Bleie in die Lösung, aus welcher es gemeinschaftlich mit demselben durch das Zink gefällt wird. Die Metall-Abscheidung geht in diesem Falle sichtlich schwieriger von statten, und der Schwamm ist von etwas schwärzerer Farbe wie sonst.

Schmilzt man Wood'sches Metall unter angesäuertem Wasser, in

welchem durch Zink gefälltes Antimon suspendirt ist, so kann man das flüssige Metall eine ganze Weile hindurch in der Flüssigkeit umherschwenken oder mit dem Glasstabe verrühren, ohne dass von dem Antimon etwas aufgenommen wird. Es hat hiernach den Anschein, als ob die Gegenwart des Antimon's für die hier in Rede stehende Gewichtsbestimmung des Bleies im selben Sinne bedeutungslos wäre, wie das Vorhandensein erdiger Substanzen. Versucht man jedoch einen antimonhaltigen Schwamm mit Wood'schem Metalle zu legiren, so wird nicht, wie man es vielleicht erwarten könnte, das Antimon seiner ganzen Menge nach von dem flüssigen Metalle ausgestossen, sondern es bleibt, wenn auch nur zum Theile, in demselben zurück, indem es Veranlassung zu einem ähnlichen Verhalten gibt, wie man es bei einem nach Storer dargestellten Schwamme wahrnimmt. *)

Führt man den Bleigehalt des Probirgutes durch Behandlung mit Königswasser und Schwefelsäure in Sulfat über, so geht beim Auswaschen desselben das Antimon bekanntlich nur zum Theil in die Lösung über, während der übrige Theil in der Form von Säurehydrat oder Bleiantimoniat dem Bleisulfate beigemengt bleibt. In diesem Falle verbleibt für die Entfernung des Antimon's kein anderer Weg, als dasselbe durch Digestion mit Natriumsulfhydrat aus dem Niederschlage zu extrahiren, worauf man das entstandene Schwefelblei mit Salzsäure wieder in Lösung zu bringen hat.

Es ist nicht zu leugnen, dass diese Art, das Antimon zu beseitigen, eine ebenso unbequeme, wie zeitraubende Operation ist. Hat man Antimon neben Blei in salzsaurer Lösung, so erreicht man dagegen den Zweck auf sehr einfache Weise dadurch, dass man die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand bis zur Verflüchtigung des Antimonchlorides erhitzt. Der Siedepunkt des Antimonchlorides liegt bei 230 °C., während Bleichlorid sich erst bei einer weit höheren Temperatur zu verflüchtigen beginnt; zu einer etwa entstehenden Gefahr, dass hierbei gleichzeitig Blei mit verdampft, liegt also keinerlei Veranlassung vor.

Hiernach übergiesst man die zu untersuchende Probe in einem

---

*) Erst nach länger fortgesetztem Schmelzen scheint das anfangs nur mechanisch in dem Metalle vertheilte Antimon in wirkliche Verbindung mit demselben zu treten. Die Legirung wird dann aber, selbst bei einem nur sehr geringen Antimongehalte, niemals vollkommen flüssig, sondern sie bleibt teigig und mit einer grauen Haut überzogen.

etwa 50 *cc* fassenden Porzellantiegel oder tiefen Schälchen mit der nöthigen Menge Salzsäure und erhitzt bei aufgelegtem Uhrglase bis zur völligen Zersetzung. Alsdann spritzt man das Uhrglas ab, nimmt es weg, verdampft zur Trockne und erhitzt nun den Rückstand bei entsprechend gesteigerter Temperatur so lange, als man noch Dämpfe entweichen sieht.

Enthält der Rückstand nach der Entfernung des Antimon's ausser Blei keine anderen durch Zink fällbaren Metalle, bezw. Schwefelverbindungen, welche durch die Salzsäure keine Zersetzung erfuhren, so löst man mit Hülfe eines dünnen Glasstäbchens die trockne Masse von der Tiegelwandung los und verbringt sie vorsichtig in das Fällungsrohr, worauf man den im Tiegel verbliebenen Rest zunächst mit 10 *cc* heisser Salzsäure und dann mit 10 *cc* Wasser nachspült.

Macht dagegen das Vorhandensein fremder Beimengungen die Ueberführung des Bleies in Sulfat erforderlich, so übergiesst man die in dem Tiegel enthaltene Masse mit einer kleinen Menge Königswasser, sowie etwas Schwefelsäure, erhitzt bei aufgelegtem Uhrglase so lange, als noch ein Spritzen der Flüssigkeit zu befürchten ist, nimmt dann das Uhrglas, nachdem es abgespritzt ist, weg und erhitzt weiter bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe. Nach dem Erkalten gibt man Wasser in den Tiegel, erwärmt einige Zeit, lässt absitzen und giesst die über dem Bodensatze stehende Flüssigkeit, wie früher, durch ein kleines Filterchen ab. Hierauf spült man den Inhalt des Tiegels mit schwefelsäurehaltigem Wasser in das Fällungsrohr, in welchem man dann das Auswaschen durch wiederholte Decantation beendigt. Im Uebrigen verfährt man, wie bereits bekannt, wobei man jedoch nicht versäumt, mit der Salzsäure, welche man über das Filterchen giesst, gleichzeitig auch die Ausspülung des Tiegels vorzunehmen.

Im Folgenden theile ich die Resultate einer Reihe von Proben mit, welche nach dem im Vorstehenden beschriebenen Verfahren ausgeführt wurden. Es wurde hierzu ein von Gangart freier Bleiglanz verwendet, welcher, neben einem geringen Zink- und Eisengehalte, ausser Blei keine anderen durch Zink fällbaren Metalle enthielt. Die Analyse desselben ergab, nach mehreren sehr nahe übereinstimmenden Gewichtsbestimmungen in der Form von Sulfat, im Mittel genommen einen Gehalt von 86,10 % Blei. Die Proben wurden theils ausgeführt mit unvermischtem Bleiglanz, theils mit Zusätzen von Schwerspath oder Quarzpulver, sowie Kupferkies und Schwefelantimon.

Eingewogene Menge Bleiglanz	Zusätze: Schwerspath, Quarzpulver und dergl.	Zusätze: Kupferkies	Zusätze: Schwefelantimon	Gewicht des Gemenges	Gewicht des Kornes: ursprüngliches	Gewicht des Kornes: nach Aufnahme des Bleies	Blei: gefunden	Blei: aus der Sulfatbestimmung berechnet	Differenz zwischen „gefunden" und „berechnet"	Bleigehalt in % bezogen auf unvermischten Bleiglanz: nach der „Kornprobe"	Bleigehalt in % bezogen auf unvermischten Bleiglanz: nach der Sulfatbestimmung	Differenz zwischen „gefunden" und „berechnet"	Bleigehalt in % bezogen auf das Gemenge: nach der „Kornprobe"	Bleigehalt in % bezogen auf das Gemenge: nach der Sulfatbestimmung	Differenz zwischen „gefunden" und „berechnet"
g	g	g	g	g	g	g	g	g	mg	%	%	%	%	%	%
0,4030	—	—	—	—	2,0099	2,3566	0,3170	0,3467	— 0,3	86,03	86,10	— 0,07	—	—	—
0,6178	—	—	—	—	2,0057	2,5370	0,5113	0,5319	— 0,6	86,00	„	— 0,10	—	—	—
0,5800	—	—	—	—	2,0108	2,5102	0,4994	0,4994	0,0	86,10	„	0,00	—	—	—
0,5958	—	—	—	—	2,0038	2,5157	0,5119	0,5130	— 1,1	85,92	„	— 0,18	—	—	—
0,5932	—	—	—	—	2,0257	2,5368	0,5111	0,5107	+ 0,4	86,16	„	+ 0,06	—	—	—
0,6030	—	0,1	—	0,7030	2,0164	2,5359	0,5195	0,5192	+ 0,3	86,15	„	+ 0,05	73,90	73,85	+ 0,05
0.7498	—	0,1	—	0,8498	2,0091	2,6553	0,6462	0,6456	+ 0,6	86,18	„	+ 0,08	76,04	75,97	+ 0,07
0,5022	—	—	0,15	0,6522	1,9760	2,4067	0,4307	0.4324	— 1,7	85,76	„	— 0,34	66,04	66,30	— 0,26
0,5651	—	—	0,05	0,6151	2,0193	2,5062	0,4869	0,4865	+ 0,4	86,16	„	+ 0,06	79,16	79,09	+ 0,07
0,6484	—	—	0,05	0.6984	2,0099	2,5688	0,5589	0,5583	+ 0,6	86,19	„	+ 0,09	80,02	79,94	+ 0,08
0,5569	—	0,1	0,05	0,7069	2,0167	2,4968	0,4801	0,4795	+ 0,6	86,21	„	+ 0,11	67,91	67,83	+ 0,08
0,5629	0,1 (*)	—	—	0.6629	2,0076	2,4925	0,4849	0,4847	+ 0,2	86,14	„	+ 0,04	73,15	73,12	+ 0,03
0,5932	0,1 (*)	—	—	0,6932	2,0227	2,5333	0,5106	0,5108	— 0,2	86,07	„	— 0,03	73,66	73,69	— 0,03
0,5882	1	—	—	1,5882	1,9994	2,5048	0,5054	0,5065	— 1.1	85,92	„	— 0.18	31,82	31,89	— 0,07
0,6309	2	—	—	2,6309	2,0050	2,5460	0,5410	0.5432	— 2,2	85,75	„	— 0,35	20,56	20,65	— 0,09
0,6606	4.5	—	—	5,1606	2,0025	2,5685	0,5660	0.5688	— 2,8	85,68	„	— 0,42	10,97	11.02	— 0,05
0,5877	2	0,2	—	2,7877	1.9971	2,5020	0,5049	0,5060	— 1,1	85,91	„	— 0,19	18,11	18,15	— 0,04
0,5451	2	0,1	—	2.6451	2,0049	2,4730	0,4681	0,4693	— 1,2	85,87	„	— 0,23	17,70	17,74	— 0,04
0,6201	2	—	0,05	2,6701	2,0096	2,5411	0,5315	0,5339	— 2,4	85,71	„	— 0,39	19,90	19.99	— 0,09
0,5951	1	0,1	0,05	1,7451	2,0300	2,5407	0,5107	0,5124	— 1,7	85,82	„	— 0,28	29,26	29,36	— 0,10

Aus vorstehender Tabelle ist ersichtlich, dass bei Gegenwart grösserer Mengen von erdigen Substanzen in der Regel etwas niedrigere Resultate gefunden wurden wie bei Anwendung unvermischten Bleiglanzes. Es hat dieses vornehmlich darin seinen Grund, dass in solchen Fällen das Legiren etwas langsamer von statten geht, wie bei einem reinen Schwamme, das flüssige Metall also länger wie sonst in der schwach sauren Flüssigkeit verweilen muss, in Folge dessen dann leicht eine kleine Menge Cadmium in Lösung geht. Auch kann ein Verlust dadurch herbeigeführt werden, dass hier leichter einmal ein kleines Schwammtheilchen sich der Vereinigung mit dem flüssigen Metalle entzieht.

Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, dass die einmal zur Probe benutzten Körner leicht regenerirt und dem erneuten Gebrauche wieder zugeführt werden können, indem man sie mit der geeigneten Menge Wismuth, Cadmium und Zinn legirt. Damit bei Vornahme dieser Operation hinsichtlich der letzteren keine Ungewissheit herrsche, halte ich es für praktisch, im Allgemeinen das folgende Verfahren einzuhalten. Ein jedes Korn wird nach seiner Auswage in ein Blättchen Papier gewickelt, worauf man die Menge des aufgenommenen Bleies notirt hat. Handelt es sich nun um die Herstellung neuer Körner, so hat man nur nöthig, die auf den einzelnen Blättchen geschriebenen Zahlen zu addiren, um aus der erhaltenen Summe alsbald diejenige Menge der übrigen Metalle zu erfahren, welche man beim Umschmelzen zuzusetzen hat, damit man wieder eine Legirung von der ursprünglichen Zusammensetzung erhält.

In der Voraussetzung, dass man bei einer continuirlichen Anwendung des Verfahrens die hierzu erforderlichen Körner für die Regel in nahezu gleichbleibender Anzahl herstellen wird, und dass demgemäss jedesmal nur ein Theil der gebrauchten Körner hierzu verwendet wird — bei einer durchschnittlichen Aufnahme von 0,5 *g* Blei pro Korn würde dieser die Hälfte der Gesammtmenge betragen —, benutzt man zweckmässig den übrig bleibenden Theil dazu, um hieraus bei gelegener Zeit das darin enthaltene Wismuth abzuscheiden. Bei dem verhältnissmässig hohen Preise des chemisch reinen Metalles — gegenwärtig M. 32 pro Kilogr. — erscheint diese Arbeit jedenfalls lohnenswerth. Das folgende Verfahren, mittelst dessen man mit leichter Mühe und ohne grosse Kosten den grössten Theil des Metalles wieder gewinnt, mag hierzu empfohlen werden.

Die in einem grösseren Kolben befindlichen Körner übergiesst man

nach und nach mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., bei Vermeidung eines allzu grossen Ueberschusses. Nach beendigter Reaction erhitzt man so lange, als noch eine Einwirkung der Säure bemerkbar ist, lässt erkalten und filtrirt von dem (wismuthhaltigen) Zinnoxyde ab, welches man mit etwas salpetersäurehaltigem Wasser auswäscht. Zu dem Filtrate fügt man hierauf gesättigte Kochsalzlösung in solcher Menge, dass diese ausreichend ist, um die vorhandenen Nitrate in Chloride überzuführen, filtrirt von dem ausgeschiedenen Chlorblei ab, stumpft im Filtrate den etwa allzu grossen Säureüberschuss mit etwas Soda oder Salmiakgeist ab und fällt dann das Wismuth durch eine grosse Menge Wasser. Den entstandenen Niederschlag lässt man absitzen, wäscht ihn durch wiederholte Decantation aus, bringt ihn auf's Filter und trocknet ihn. Hierauf vermengt man das Oxychlorid mit dem gleichen Gewichte einer Mischung aus 4 Theilen trockner Soda und 1 Theile Weizenmehl, bringt das Gemisch in einen hessischen Tiegel und setzt diesen einige Zeit hindurch der Hitze eines Kohlenfeuers aus. Der nach dem Zerschlagen des Tiegels erhaltene Regulus beträgt seinem Gewichte nach in der Regel etwa $^{9}/_{10}$ der Menge des in den Körnern enthaltenen Wismuth's.

Diese Scheidungsmethode ist keine exacte, allein sie genügt für den vorliegenden Zweck. Erfahrungsmässig nämlich verbleibt ein Theil des Wismuthes bei dem Zinnoxyde, und ferner wird der Niederschlag von basischem Wismuthchlorid nicht völlig bleifrei erhalten; die Menge des in dem Metalle enthaltenen Bleies ist jedoch nicht so gross, dass man dieselbe bei der Legirung zu berücksichtigen nöthig hätte.

Während das Probiren der meisten technisch wichtigen Metalle gegenwärtig auf nassem Wege geschieht, ist es fast nur noch das Blei, für dessen Bestimmung sich die seit langem in den Hüttenlaboratorien üblichen Methoden auf trocknem Wege bis auf die heutige Zeit im Gebrauche erhalten haben. Wenn auch von zustehender Seite aus zugegeben wird, dass zu einer genaueren, dabei leicht und rasch ausführbaren Probe ein wirkliches Bedürfniss vorliegt, so hat man sich doch den bisher gemachten Vorschlägen gegenüber aus praktischen Gründen ablehnend verhalten. Vielleicht ist es möglich, dass das hier mitgetheilte Verfahren den Anforderungen der Technik in gewünschtem Grade entspricht.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Wood'sche Metall auch bei der Gewichtsbestimmung einiger anderer Metalle mit Vortheil angewendet werden kann; sei es, dass deren Abscheidung durch Zink oder die Elektrolyse geschieht. Zunächst muss hier an das Wismuth und das Zinn gedacht werden, welche beide etwa in gleicher Menge wie das Blei von dem Metalle aufgenommen werden. Indessen auch zur Bestimmung des Zink's und des Cadmium's, deren Wägung im elektrolytisch gefällten Zustande mit Schwierigkeiten verbunden ist, dürfte sich vielleicht dasselbe als geeignet erweisen.

Darmstadt, im September 1884.

Methode zur volumetrischen Bestimmung der Salpetersäure.

Von

Antonio Longi.

E. Kopp*) bediente sich des Diphenylamins nicht nur zur Erkennung der salpetrigen Säure in der käuflichen Schwefelsäure, sondern auch um die salpetrige Säure mittelst einer colorimetrischen Methode zu bestimmen. Diese elegante und leicht ausführbare Methode eignet sich jedoch nur für die technische Prüfung der Schwefelsäure.

In einer meiner früheren Arbeiten**) zeigte ich, dass sich mittelst Diphenylamins freie oder gebundene Salpetersäure in wässriger Lösung noch in über 1500000facher Verdünnung nachweisen lässt. Nachdem ich nun beobachtete, dass die Zinnsalze die durch das Diphenylamin hervorgebrachte blaue Färbung verschwinden machen, dachte ich, dass man diese Thatsache zu einer volumetrischen Bestimmung der Salpetersäure benutzen könnte.

Das Zinnsalz, dessen ich mich bediente, war das schwefelsaure Zinnoxydul-Kali von Marignac***). Ich setzte ungefähr 40 *g* dieses Salzes zu 800 *cc* von Salpetersäure freier und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure und bewirkte die völlige Lösung des Salzes durch Zusatz einer möglichst geringen Menge concentrirter Salz-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **5**, 284; diese Zeitschrift **11**, 461.

) Gazzetta chimica XIII. p. 467. — Diese Zeitschrift **23, 352.

***) Ann. des Mines [5] t. XII. p. 54.

säure. Die erhaltene Lösung titrirte ich nach der Methode von R. Fresenius*) und fügte darauf so viel verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass die Lösung im Cubikcentimeter 0,0118 *g* Zinn als Oxydul enthielt. Diese Zehntelnormallösung bewahrte ich in dem von Fresenius für die Zinnchlorürlösung vorgeschlagenen Apparat**) auf und bediente mich ihrer um die Bestimmung der Salpetersäure zu versuchen.

Zu bestimmten Volumen einer titrirten Lösung von salpetersaurem Kali, welche in einem Wasserbade abgekühlt wurden, setzte ich 2, 3, 3,5, 4 Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure. Zu diesen Lösungen respective Mischungen fügte ich, nachdem sie erkaltet waren, einen einzigen Tropfen einer schwefelsauren Lösung von Diphenylamin. Die Flüssigkeiten färbten sich bald intensiv blau. Darauf liess ich in jede Flüssigkeit, aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette, die Zehntelnormal-Zinnlösung tropfenweise einfliessen und beobachtete:

1) dass in den Flüssigkeiten, welchen ich nur 2 Volumen Schwefelsäure zugesetzt hatte, die blaue Färbung sofort beim ersten Zusatz der Zinnlösung verschwand, aber nach einiger Zeit wieder erschien, und dass sie nach neuen Zusätzen der Zinnlösung verschwand und wiedererschien, bis sie für immer verschwand und die Flüssigkeit gelblich gefärbt blieb;
2) dass in den Flüssigkeiten, welchen 3 bis 4 Volumen Schwefelsäure zugesetzt worden waren, die blaue Färbung fortbestand, so lange als die zugesetzte Zinnlösung eine gewisse Grenze nicht überschritt, in welchem Falle das Wiederauftreten der Färbung nicht mehr möglich war;
3) dass sowohl im einen als im anderen Falle und bei Anwendung der gleichen Quantitäten Nitrat auch die gleiche Quantität Zinnlösung nöthig war, um die blaue Färbung definitiv zum Verschwinden zu bringen.

Aus diesen Versuchen schloss ich, dass es möglich sei, die Quantität der Salpetersäure durch die Menge der angewandten Zehntelnormal-Zinnlösung zu bestimmen und dass vier Molecüle des Salzes einem Molecül Salpetersäure entsprechen.

Die Reduction der Salpetersäure muss also ausschliesslich im Sinne folgender Gleichung erfolgen:

$$4\,Sn\,SO_4 + 4\,H_2\,SO_4 + 2\,H\,NO_3 = 4\,Sn(SO_4)_2 + 5\,H_2O + N_2O.$$

*) Diese Zeitschrift 1, 26.

**) R. Fresenius, Anl. z. quantitat. chem. Analyse 6. Aufl. Bd. 1. S. 291.

Die Reaction entspricht der von Gay-Lussac*) für die Einwirkung von Salpetersäure auf eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür festgestellten. Durch directe Versuche versicherte ich mich von der Bildung des Stickoxyduls. Dies wurde bestätigt durch nachstehende Resultate, deren jedes das Mittel von wenigstens zwei übereinstimmenden Bestimmungen ist, welche unter identischen Bedingungen ausgeführt wurden.

cc der angewandten Lösung von KNO_3	cc der zugesetzten conc. H_2SO_4	cc der Zehntel-Normal-Lösung von $K_2Sn(SO_4)_2$ angewandt	berechnet	N_2O_5 gefunden	berechnet	Differenz
1 cc = 0,00388 g N_2O_5						
10	20	14,50	14,38	0,03915	0,03887	+ 0,00028
"	30	14,45	"	0,03891	"	0,00004
"	40	14,38	"	0,03887	"	0,00000
5	10	7,40	7,19	0,01998	0,01943	0,00055
"	15	7,20	"	0,01994	"	0,00001
"	20	"	"	"	"	"
2,5	7	3,75	3,58	0,01012	0,00971	0,00042
1 cc = 0,011063 g N_2O_5						
10	20	41,20	40,97	0,1112	0,1106	0,00060
"	35	41,00	"	0,1107	"	0,00010
5	10	20,70	20,48	0,0558	0,0553	0,00050
"	18	20,68	"	0,0557	"	0,00040

Die erhaltenen Resultate sind also überaus zufriedenstellend. Ich hoffe daher, dass diese Methode in Anbetracht der Geschwindigkeit ihrer Ausführung und ihrer Genauigkeit eine günstige Aufnahme finden und namentlich in den Fällen zur Anwendung kommen wird, in denen kleine Mengen Salpetersäure zu bestimmen sind.

Ich habe noch versucht, ob sich die Methode auch zur Bestimmung von Salpetersäure in Gegenwart von Eisenoxydsalzen anwenden lässt und gefunden, dass wenn Eisenoxydsalze im Vergleich zur Salpetersäure in sehr geringer Menge vorhanden sind, die Anzahl der zur Entfärbung verbrauchten Cubikcentimeter Zehntelnormalzinnlösung vermindert um die der vorhandenen Eisenoxydmenge entsprechende Anzahl Cubikcenti-

*) Ann. d. Chim. et de Phys. [3] 23, 229. — Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie Bd. I, 2. Abthlg. 1872, p. 448.

meter den Salpetersäuregehalt fast ganz genau angibt, dass aber ganz falsche Resultate erhalten werden, wenn Eisenoxydsalze in grösserer Menge vorhanden sind.

Weiter versuchte ich, ob sich nicht statt der Schwefelsäure concentrirte Salzsäure und statt der schwefelsauren Lösung des schwefelsauren Zinnoxydul-Kalis eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür anwenden liesse, aber in dieser Weise war die Bestimmung unmöglich, weil die blaue Färbung beim ersten Zusatz von Zinnchlorürlösung verschwand, einerlei wie gross die zugefügte Menge Salzsäure war.

Wenngleich nun die beschriebene Methode sich nicht zur Bestimmung grösserer Mengen von Salpetersäure eignet und zwar wegen der beträchtlichen Menge Schwefelsäure, welche man der Nitratlösung zusetzen muss, so bietet sie doch den Vortheil, dass sie sich bei Flüssigkeiten von geringem Salpetersäuregehalt anwenden lässt.

Nach meinen Erfahrungen empfiehlt es sich auf 1 Volumen der salpetersäurehaltigen Lösung 3,5 Volumina Schwefelsäure zuzusetzen, weil dann die Operation mit grosser Regelmässigkeit verläuft.

Concentrirte salpetersäurehaltige Lösungen müssen, wenn man sie nach dieser Methode untersuchen will, zuvor entsprechend mit Wasser verdünnt werden.

Ein kleiner Beitrag zur Extractbestimmung in Weinen.

Von

C. Weigelt-Rufach.

Bereits gelegentlich der Berathung der Neustadt-Mainzer Vereinbarungen rheinischer Oenochemiker habe ich Bedenken geäussert gegen den Modus der seither üblichen directen Extractbestimmung, sofern dieselbe vorschreibt für Weine jeden Extractgehaltes das gleiche Quantum Wein je unter den gleichen Bedingungen einzudampfen und dementsprechend jeweils absolut verschiedene Extractmengen zu wägen. Es liegt wohl auf der Hand, dass bei extractreicheren Weinen der zur Wägung kommende Trockenrückstand unvollkommener entwässert sein wird, als das unter denselben Bedingungen gewonnene Extract eines extractarmen Weines, dass, mit andern Worten, z. B. aus 50 *cc* erhaltene 2 *g* Extract relativ wasserreicher sein werden als die gewöhnlich zur Wägung gelangenden 0,8—1,2 *g*. Man hat Weinextract früher definirt als die Summe der nichtflüchtigen Substanzen, wobei die Flüchtig-

keit des Glycerins lange übersehen wurde und auch die durch allzulanges Trocknen bei 100° nicht zu umgehenden Zersetzungen organischer Säuren des Weines nicht genügende Beachtung fanden. Nach dem, was wir heute über die Natur der Weinextracte wissen, ist wohl darüber Niemand zweifelhaft, dass, wie immer wir auch unsere Trockenvorrichtungen gestalten, ein lediglich wasser- und alkoholleerer Rückstand ohne Verluste oder Umsetzungen normaler Weinbestandtheile nicht zu erhalten ist.

Da wir andererseits den Extractwerth zur Beurtheilung der Weine nicht entbehren können, so muss das Bestreben des Analytikers dahin gerichtet sein, die an sich fehlerhafte Methode möglichst so zu gestalten, dass der Fehler, absolut wie relativ, thunlichst gleich gross ausfällt. Diesem Wunsche tragen die neueren Vereinbarungen insofern Rechnung, als genaue Vorschriften über Art und Zeitdauer des Eintrocknens, ja über die Grösse und Form der zu verwendenden Schalen erlassen wurden, ohne dass, von den jüngsten Berliner Vereinbarungen abgesehen, seither dem eingangs erwähnten Fehler Rechnung getragen worden wäre.

Es kann dies dadurch unschwer geschehen, dass man das für die Extractbestimmung einzudampfende Quantum so bemisst, dass stets dieselbe Extractmenge zur Wägung gelangt, und zwar kann man zur Erreichung dieses Zieles entweder den Wein entsprechend verdünnen und dann je z. B. 50 *cc* eindampfen, oder aber ein entsprechend kleineres Weinquantum direct eindampfen.

In beiden Fällen brauchen wir einen annähernden Extractwerth, bevor wir an die endgültige Extractbestimmung herantreten.

Wir bestimmen wohl jetzt allgemein den Alkoholgehalt pyknometrisch! Dabei verbleibt das Material für die sogenannte indirecte Extractbestimmung und deren Werth ist vollkommen ausreichend genau genug, um auf Grund desselben für die definitive Extractbestimmung durch Verdünnung mit Wasser Flüssigkeiten herstellen zu können, welche den oben erwähnten Fehler ausschliessen. Andererseits gestattet uns die indirecte Extractbestimmung die einzudampfenden Weinquantitäten zur Extractbestimmung so zu bemessen, dass auch auf diesem Wege stets annähernd dieselben Extractmengen zur Wägung gelangen. Ich gebe in Nachstehendem die Extracte einiger Weine, deren Bestimmung nach den erwähnten Gesichtspunkten vorgenommen wurde. Ich ging dabei von der Annahme aus, dass Weine mit weniger als 1,5% Extract nicht vorkämen und berechnete demnach auf Grund der

indirecten Extractbestimmung (Col. 2 bezw. 3 der folg. Tabelle) die Weinmengen, welche erforderlich wären, um durch Verdünnung auf 100 *cc* eine Flüssigkeit zu ergeben, welche bei 50 *cc* für die Extractbestimmung angewendeter Substanz einen Verdampfungsrückstand von etwa 0,75 *g*, entsprechend 1,5 % Extract, geben musste. (Rubrik 4.) Colonne 5 gibt den gefundenen Werth, 6 den auf unverdünnten Wein umgerechneten Extractgehalt. Ferner wurde, um den Einfluss der Verdünnung kennen zu lernen, das den erwähnten 50 *cc* verdünnten Weines entsprechende Quantum unverdünnten Weines, also die Hälfte der unter 4 b angegebenen Quantitäten, direct eingedampft.

Colonne 7 gibt die gefundenen Zahlen und Colonne 8 die daraus berechnete Extractmenge. Endlich finden wir in Colonne 9 den Extractwerth, erhalten nach den Neustadt-Mainzer Vereinbarungen, durch Eindampfen von 50 *cc* Wein. Im Uebrigen muss ich bemerken, dass auch die Extractbestimmungen in dem verdünnten Wein, wie die unter 7 aufgeführten, was Apparate und Zeitdauer anlangt, genau nach den berührten Vereinbarungen ausgeführt wurden.

Laufende Nummer	1. Name und Jahrgang	2. Spec. Gewicht des entgeisteten Weines	3. Extract nach Balling's Tabellen %	4. Für 1,5 % Extract sind cc Wein erforderlich a. berechnet	4. b. angewandt	5. 50 cc des verdünnten Weines gaben Verdampfungsrückstand *g*	6. Extract aus Rubrik 5 berechnet %	7. ½ der cc von 4 b geben Verdampfungsrückstand *g*	8. Extract aus Rubrik 7 berechnet %	9. Extract; 50 cc Wein direct eingedampft %
1.	Elsässer Weisswein 1875.	1,0086	2,150	69,76	69,80	0,7037	2,0163	0,6992	2,0034	2,0836
2.	Elsässer Weisswein 1883.	1,0095	2,375	63,16	63,2	0,7476	2,365	0,7435	2,3528	2,3696
3.	St. Julien, roth.	1,0091	2,275	65,93	65,9	0,7310	2,2219	0,7240	2,2006	2,2828
4.	Pommard, roth.	1,0098	2,45	61,22	61,2	0,7709	2,5192	0,7597	2,4826	2,6196
5.	Griechischer Muscat, weiss.	1,0528	12,952	11,58	11,6	0,7933	13,6776	0,7957	13,7189	14.6425

Aus vorstehenden Zahlenwerthen, in Betreff deren ich nur bedaure keine grössere Anzahl mittheilen zu können, da mir extractreiche Weine in grösserer Zahl nicht zu Gebote standen, geht hervor, dass bei Weinen bis zu 2,4 % Extract nennenswerthe Differenzen nicht hervortreten. Die 4 Extractwerthe, deren jeder das Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Bestimmungen darstellt, zeigen eine Uebereinstimmung, welche für die Praxis der Weinanalyse wohl als völlig ausreichend bezeichnet werden kann. Es bedarf deshalb bis zu diesem Extractgehalt kaum einer Correction durch Verdünnung oder durch Verwendung eines Theilbetrages der sonst vorgeschriebenen 50 *cc*. Gleichwohl ist die Differenz schon bei dem Pommard immerhin hoch genug, (+ 0,1) um dem Wunsche Berechtigung zu verleihen, es möchte bei wissenschaftlichen Untersuchungen schon bei Extractgehalten über 2,0 % Verdünnung vorgenommen werden. Ein Vergleich der Colonnen 6 und 8 lässt bei den ersten 4 Weinen den Einfluss des zugefügten Wassers ziemlich deutlich hervortreten, insofern die Extractwerthe unter Colonne 8 durchaus niedriger sind als jene der verdünnten Weine. Wesentlich anders gestaltet sich die Sache dagegen bei dem griechischen Muscatweine. Hier ist von einer Uebereinstimmung der Extractwerthe überhaupt nicht mehr die Rede.

Gehen wir von der Ansicht aus, dass der nach Verdünnung erhaltene Extractgehalt der richtigste ist, so finden wir jetzt entgegengesetzt wie bei den extractarmen Weinen die unter Col. 8 aufgeführte Ziffer um 0,04 % höher als bei der Verdünnung. Es findet dies sehr einfach darin seine Erklärung, dass die 11,6 *cc* angewandte Substanz eine geringere Verdunstungsoberfläche boten, dass das Extract sich in compacterer Form ansetzte, hier also Wasser zurückhielt. Der aus 50 *cc* Wein erhaltene Extractgehalt ist dagegen um fast 1 % zu hoch. Hieraus geht wohl schon zur Genüge die Nothwendigkeit der Verdünnung hervor. Wenn schliesslich anerkannt werden muss, dass es für die praktische Beurtheilung eines Süssweines nach dem dermaligen Stande unserer Erkenntniss ziemlich gleichgültig ist, ob ich in demselben 13 oder 14 % Extract finde, so muss andererseits doch zugegeben werden, dass es Aufgabe des Analytikers ist, so grosse Fehler wenn möglich zu umgehen. Die Verdünnung liefert uns hierzu eine einfache Handhabe; durch den Berliner Beschluss wurde dieselbe ja auch inzwischen eingeführt.

Ich behalte mir vor, die berührte Frage in dem Maasse des Weiteren zu fördern, als mir hierzu geeignetes Material extractreicher Weine zugänglich wird.

Die obigen Bestimmungen hat Dr. A. Lorch, Assistent hiesiger Anstalt, ausgeführt.

Ueber den Nachweis des Caramels.

Von

Dr. **Carl Amthor.**

Versetzt man eine mit Caramel gefärbte alkoholische Flüssigkeit mit Paraldehyd,*) so bildet sich bald ein brauner Niederschlag und die Flüssigkeit wird entfärbt, wenn man genügend Paraldehyd verwandte.

Es ist mir gelungen, gestützt auf diese Reaction, eine Methode zur Ermittelung des Caramels in Weissweinen und Spirituosen, z. B. Rum, Cognac etc., auszuarbeiten. Zu dem Behufe verfertigte ich zuerst eine Caramellösung von bestimmtem Gehalt, indem 10 *g* reiner krystallisirter Rohrzucker gut caramelisirt, zur Entfernung etwa noch unzersetzten Zuckers in Lösung mit Hefe versetzt und nach der Gährung filtrirt wurde. Die Lösung brachte ich auf 100 *cc*.

1 *cc* dieser Lösung wurde mit 9 *cc* Wasser, 50 *cc* Paraldehyd und absolutem Alkohol versetzt, bis sich die Flüssigkeiten mischten. Nach 24 Stunden war die Lösung entfärbt und am Boden des Gefässes befand sich der Caramel als amorphe, braune Masse. 0,1 *cc* der Caramellösung + 10 *cc* destillirtes Wasser gaben mit der Alkohol-Paraldehyd-Mischung noch einen deutlich bräunlichgelben Bodensatz.

0,10 *cc* der Caramellösung wurden mit 40 *cc* destillirtem Wasser versetzt. 10 *cc* dieser Mischung liessen die Reaction nicht mehr erkennen, wohl aber, wenn 20 *cc* auf 10 *cc* eingedampft und nun mit Paraldehyd und Alkohol versetzt wurden.

10 *cc* eines reinen Weissweines gaben mit 30 *cc* Paraldehyd und Alkohol bis zur Mischung der Flüssigkeiten versetzt, einen vollkommen weissen Niederschlag. Wurde jetzt 0,1 *cc* Caramellösung dem Weine zugefügt, so erzeugte die Paraldehydmischung nach 24 Stunden den bräunlichgelben, amorphen Niederschlag.

*) Zu beziehen von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, für 16 Mark per Kilo.

Es wurden jetzt eine Anzahl stark gefärbter, reiner Naturweine mit Paraldehyd geprüft. Sämmtliche Niederschläge waren weiss. Wurde dann Caramel zugesetzt, so entstanden je nach der Menge des letzteren bräunlichgelbe bis braune Niederschläge.

Wurden Rosinen mit kaltem Wasser zerstossen und der Brei filtrirt, so gab das Filtrat mit Paraldehyd und Alkohol nur einen weissen Niederschlag.

Der entstandene caramelhaltige Niederschlag lässt sich aber noch näher identificiren. Versetzt man nämlich eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, wie sie Fischer*) zu seinen interessanten Reactionen auf die Zuckerarten anwandte (2 Theile salzsaures Phenylhydrazin, 3 Theile essigsaures Natron, 20 Theile Wasser), mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Caramel, so entsteht sofort eine starke, braune Fällung, welche sich nach 12 Stunden als amorpher, brauner Niederschlag abgesetzt hat. Verdünntere Caramellösungen geben zuerst Trübung mit Phenylhydrazin, später die Fällung. Die Reaction wird begünstigt durch kurzes Erwärmen im Wasserbad. Der mit Phenylhydrazin erhaltene Niederschlag löst sich in warmem Ammoniak und verdünnter Natronlauge mit rothbrauner Farbe und fällt mit Salzsäure fast vollständig in rothbraunen Flocken wieder aus. Der Niederschlag ist ferner fast vollständig löslich in concentrirter Salzsäure und Salpetersäure, welche Lösungen, mit Wasser verdünnt, sich trüben und später Flocken absetzen. Alkohol löst theilweise, welche Lösung, mit Wasser versetzt, sich nach einiger Zeit trübt.

Zum Nachweis von Caramel im Weisswein oder anderen Spirituosen, wie Rum, Cognac etc., verfährt man folgendermaassen:

10 *cc* der Flüssigkeit werden in einem engen und hohen Gefäss mit senkrechten Wänden (sehr gut eignet sich ein weisses Arzneiglas) mit 30—50 *cc* Paraldehyd (je nach der Intensität der Färbung), hierauf mit absolutem Alkohol versetzt, bis sich die Flüssigkeiten mischen. Bei Wein sind 15—20 *cc* Alkohol nöthig. War Caramel vorhanden, so hat sich nach 24 Stunden am Boden des Gefässes ein bräunlichgelber bis dunkelbrauner, fest anhaftender Niederschlag abgesetzt. Man giesst jetzt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht zur Entfernung des Paraldehyds mit etwas absolutem Alkohol nach. Den Niederschlag löst man in heissem Wasser, filtrirt und engt auf 1 *cc* ein. Aus der Intensität

*) Emil Fischer, Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17**, 579.

der Farbe kann man ungefähr auf die Menge des vorhandenen Caramels schliessen.

Sind die in zu untersuchendem Wein vorhandenen Caramelmengen sehr gering, so muss man über Schwefelsäure, am besten mit Zuhülfenahme einer Luftpumpe auf $^1/_2$ oder $^1/_3$ einengen, filtriren und nun wie oben verfahren.

Eindampfen durch Erwärmen ist unbedingt zu vermeiden, da sich sonst leicht caramelartige Producte bilden können, die zu Täuschungen Anlass geben. So gab ein schwach gefärbter, ganz reiner Naturwein die Caramel-Reaction nicht; dieselbe entstand aber sehr deutlich, nachdem der Wein auf $^1/_3$ eingekocht nnd dann wieder auf das frühere Volumen gebracht worden war.

Zur Herbeiführung der Reaction mit Phenylhydrazin wird die filtrirte Lösung des mit Paraldehyd erhaltenen caramelhaltigen Niederschlags in eine frisch bereitete, klare, salzsaure Phenylhydrazinlösung von der oben angegebenen Concentration eingegossen. Der Niederschlag entsteht schon in der Kälte, doch kann dessen Entstehung durch ganz kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad befördert werden. Ist sehr wenig Caramel vorhanden, z. B. wenn die Lösungen nur hellgelb gefärbt sind, so entsteht anfangs Trübung und der Niederschlag setzt sich erst nach 24 Stunden vollständig ab. Man schichtet, da die Phenylhydrazinlösung schon nach kurzem Stehen rothbraune, harzartige Producte bildet, welche die Reaction vorzüglich bei kleinen Mengen verdecken könnten, eine etwa 2 *cc* hohe Aetherschicht in dem Reagensglas über die Flüssigkeit: der Aether nimmt, namentlich wenn man das Glas mehrmals sanft umkehrt, die harzartigen Körper mit Leichtigkeit auf, damit eine mehr oder weniger gefärbte Lösung bildend. In der unten stehenden wässrigen Flüssigkeit setzt sich der amorphe schmutzig- oder rothbraune Caramel-Phenylhydrazin-Niederschlag ab.

Die mit reinen Naturweinen durch Zusatz von Paraldehyd erhaltenen weissen Niederschläge gaben keine Fällung mit Phenylhydrazin.

Bei Süssweinen, welche noch viel Zucker enthalten, muss man etwas anders verfahren, da der Zucker störend wirken könnte.

Eine Mischung von 10 *cc* concentrirter Rohrzuckerlösung, 20 *cc* absolutem Alkohol und 30 *cc* Paraldehyd hielt nach 24 Stunden 0,5272 *g* Rohrzucker in Lösung, also 0,88 %. Wurde statt Rohrzucker Fruchtzuckerlösung verwandt, so blieben 1,1657 also 1,94 % in Lösung.

Flüssigkeiten, die einen grösseren Procentsatz dieser Zuckerarten

enthalten, verdünnt man, wenn sie stark genug gefärbt sind, oder man versetzt mit der Alkohol-Paraldehyd-Mischung, löst den zucker- und caramelhaltigen Niederschlag in Wasser und fällt nochmals. Mit dem zuckerfreien Präcipitat kann man nun die Reaction mit Phenylhydrazin vornehmen.

Der Caramel-Phenylhydrazin-Niederschlag unterscheidet sich von den durch Fischer l. c. beschriebenen Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten durch seine roth- oder schmutzigbraune Farbe, ferner dadurch, dass er vollkommen amorph ist, sich schon in sehr verdünnten Lösungen bildet und schliesslich dadurch, dass er schon in der Kälte entsteht.

Untersuchung einiger Moste auf Zucker und Säure.

Von

Ed. Schmidt.

Von der gleichen Ansicht ausgehend, wie Herr W. Schäfer*), bestimmte ich seit einigen Jahren den Zucker- und Säuregehalt des Mostes hiesiger Gegend und könnte es vielleicht Jemand dienlich sein, die Resultate zu erfahren. Der Most wurde immer von dem gleichen Rebberg geliefert.

Montreux	Zucker %	Säure %	Villeneuve	Zucker %	Säure %
1880	15,2	0,9	—	—	—
1881	17,8	1,1025	—	—	—
„	17,5	1,0867	1881	18,525	1,1025
1882	16,6	1,085	1882	16,726	0,9075
1883	16,9	1,085	1883	17,64	1,1025
1884	15,7	0,915	1884	15,23	1,005
„	16,8	0,924	„	15	1,0935

Der Zuckergehalt des Mostes von Villeneuve ist dieses Jahr ausnahmsweise geringer, da dortige Rebberge stark verhagelt wurden und ein grosser Theil der Trauben nicht zur richtigen Reife gelangte.

Montreux am Lemansee, im October 1884.

*) Diese Zeitschrift 23, 172.

Ueber einige Titrirungen mit Kaliumpermanganat.

Von

W. Lenz.

Die mächtig oxydirende Wirkung des Kaliumpermanganats ist vielfach nicht allein zum Nachweis, sondern auch zur quantitativen Bestimmung oxydirbarer Körper benutzt worden. So handelt das 222 Druckseiten starke »Manuel d'Oxalimétrie ou méthode de titrages fondée sur l'emploi combiné de l'acide oxalique et du permanganate de potasse« von Alf. Lalieu — zu welchem kürzlich noch ein Supplement erschienen ist — lediglich von den mit Permanganat auszuführenden Bestimmungen und grossentheils von solchen organischer Körper. Das Bestreben nicht blind der gangbaren Schablone zu folgen, sondern auf Grund eigner Versuche und Ueberlegungen mir ein Urtheil zu bilden über Richtigkeit und Tragweite der aus experimentellen Resultaten zu ziehenden Schlüsse, hat mir besonders in den letzten Jahren mehrfach Veranlassung gegeben verschiedenen Versuchen mit Permanganat näher zu treten. Da die Resultate derselben, obschon den bisherigen Erfahrungen und Kenntnissen streng genommen entsprechend, doch manches weit verbreitete und tief wurzelnde Vorurtheil aufzuklären geeignet sind, verfehle ich nicht hier eine Reihe von Resultaten mitzutheilen, die aus den in meinem Laboratorium angestellten Versuchen der Herren H. Salzmann und H. Klosmann, sowie eignen Experimenten gewonnen sind.

Die am häufigsten in hygienischen Laboratorien ausgeführte Titrirung mit Permanganat ist wohl unstreitig die Bestimmung der Oxydirbarkeit eines Wassers, welche vielfach, aber unrichtig, als »Bestimmung der organischen Substanz« bezeichnet wird. Meistens glaubt man am Permanganatverbrauch einen relativen Maassstab für die Menge der vorhandenen organischen Substanzen zu haben, und, wo einheitliche organische Substanzen vorliegen, misst man deren Menge am Permanganatverbrauch, zwar meist mit empirischem Titer, aber doch in der Annahme, dass die organischen Substanzen zu Kohlensäure oxydirt werden. Diese Annahme spricht z. B. Degener*) ganz unumwunden so sehr als wahr an, dass er die Differenz im Sauerstoffgehalte der durch Chromsäureverbrennung aus den

*) Siehe meinen Bericht Seite 129 dieses Heftes; freilich oxydirt Degener in alkalischer Lösung; die hier für saure Lösungen ermittelten Zahlen sind also auf die Versuche Degener's nicht ohne Weiteres anwendbar.

organischen Stoffen erhaltenen Kohlensäure und dem im verbrauchten Kaliumpermanganat zur Oxydation derselben erforderlich gewesenen Sauerstoff dazu benutzt, um unter Berücksichtigung der Elementarzusammensetzung bekannter organischer Verbindungen Schlüsse zu ziehen, wie sauerstoffhaltig beziehungsweise wie weit oxydirt die in dem betreffenden Wasser enthaltenen Abfall- und Zersetzungsproducte sind. Die so viel verbreitete Annahme, dass bei Bestimmung der Oxydirbarkeit eines Wassers etc. vorhandene organische Substanzen zu Kohlensäure oxydirt werden, gilt nun, wie einsichtige Forscher übrigens längst ausgesprochen haben, und wie auch meine Versuche zeigen, nicht einmal für viele leicht oxydirbare Verbindungen. Dieser Umstand macht die Resultate der Permanganat-Titrirungen unsicher und schwankend. In der That hat eine ganze Reihe von Forschern — zuletzt noch Albert R. Leeds*) und W. Bachmeyer**) — Wahrnehmungen über die Permanganattitrirung und Verbesserungsvorschläge für dieselbe gemacht, die hier nur beiläufig erwähnt werden, da dieselben mit meinen zur Zeit der letzten beiden Publicationen zum Theil bereits abgeschlossenen Versuchen wenig zu thun haben. Eins geht aus allen Veröffentlichungen hervor, und ist z. B. bereits von Tiemann***) klar ausgesprochen, dass man nämlich bei den Permanganattitrirungen die vorgeschriebenen Bedingungen mit grösster Sorgfalt inne halten muss, um zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen. Letzteres ist nun bei unseren Versuchen höchst sorgfältig geschehen, und sind nur diejenigen Bedingungen variirt worden, welche in den natürlichen Untersuchungen gleichfalls variiren, ausserdem sind einige Versuche zu anderen Zwecken angestellt worden.

A. Titrirungen in saurer Lösung (nach Kubel).

100 *cc* Wasser, beziehungsweise Untersuchungsobject, wurden in circa 300 *cc* fassenden Kölbchen mit 5 *cc* (1 + 3 Volum) verdünnter Schwefelsäure und der unten näher bezeichneten Menge Permanganat zum Sieden erhitzt, genau 10 Minuten lang in ganz schwachem Sieden erhalten, alsdann vom Feuer entfernt, Oxalsäure zugesetzt und zurücktitrirt.

Zur Ermittelung, ob die Titerstellung beim Kochen des destillirten

*) Diese Zeitschrift **23**, 17.

) Ebendaselbst **23, 353.

***) Vergleiche dessen treffliche Bemerkungen zur „Bestimmung der organischen Substanzen" S. 99 (letzter Absatz) und S. 108 in seiner bekannten „Anleitung zur Untersuchung von Wasser" (1874).

Wassers mit verschiedenen Mengen Permanganat wesentliche Unterschiede zeigt, diente eine Versuchsreihe, bei welcher mit verschiedenen Mengen Chamäleon gekocht, jedesmal 30 *cc* Oxalsäure zugesetzt und zurücktitrirt wurde:

1. (5 *cc* Permanganat)	30 *cc* Oxalsäure	= 32,6 *cc* Permanganat;	10 *cc*	= 10,87
2. (10 « «)	30 « «	= 32,9 « « ;	10 «	= 10,97
3. (15 « «)	30 « «	= 32,9 « « ;	10 «	= 10,97
4. (20 « «)	30 « «	= 32,5 « « ;	10 «	= 10,83
5. (30 « «)	30 « «	= 32,9 « « ;	10 «	= 10,97

Im Mittel sind also 10,92 *cc* Permanganat auf 10 *cc* Oxalsäure verbraucht worden, Abweichungen der einzelnen Versuche schwanken und sind unbedeutend; die grössten Abweichungen vom Mittel betragen + 0,05 *cc* und — 0,09 *cc* (auf 10 *cc* Oxalsäure).

Behandelt man Traubenzucker mit Permanganat, so würde unter Annahme völliger Oxydation zu Kohlensäure sich folgende Zersetzungsgleichung construiren lassen:

$$\underbrace{5C_6H_{12}O_6}_{900}+\underbrace{24KMnO_4}_{3792}+36H_2SO_4=30CO_2+66H_2O+12K_2SO_4+24MnSO_4$$

1 *mg* Traubenzucker würde hiernach 13,33 *cc* $^1/_{100}$ Kaliumpermanganat verbrauchen. Wir haben nun je 100 *cc* ein und derselben Lösung von chemisch reinem Traubenzucker*), welche je 0,5 *mg* desselben enthielt, unter den oben beschriebenen, unter sich genau gleichen Verhältnissen zur Bestimmung der Oxydirbarkeit mit verschiedenen Mengen Chamäleon erhitzt und folgende Resultate erhalten:

1) Beim Erhitzen mit	5 *cc* $^1/_{100}$ Permanganat	wurden verbraucht	2,3 *cc*	desselben
2) „ „ „	10 „	„ „ „	2,9 „	„
3) „ „ „	20 „	„ „ „	3,6 „	„
4) „ „ „	30 „	„ „ „	4,4 „	„

Zur völligen Oxydation der jedesmal verwendeten organischen Substanz würden aber 6,66 *cc* $^1/_{100}$ Kaliumpermanganat erforderlich gewesen sein. Dieser theoretische Bedarf ist also in keinem Falle verbraucht worden, trotzdem bei den letzten Versuchen ein sehr erheblicher Ueberschuss des Reagens verwendet wurde. Ferner ist merkwürdig, dass bei dem Versuche 1, bei welchem eine theoretisch unzureichende Menge Permanganat verwendet wurde, die Flüssigkeit nach dem vorgeschriebenen

*) Derselbe wurde aus chemisch reinem Traubenzucker von Schuchardt in Görlitz durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol gewonnen.

10 Minuten *) langen Kochen noch deutlich roth blieb, welche Färbung bekanntlich von den verschiedenen Anleitungen zu Trinkwasseruntersuchungen als Kriterium dafür angegeben wird, dass zu einem Untersuchungsobject wirklich eine hinreichende Menge Chamäleon zugesetzt war. Das so allgemein acceptirte Kennzeichen für den hinreichenden Ueberschuss lässt also gewissermaassen im Stich. Wir haben nun Traubenzuckerlösungen von verschiedenem bekanntem Gehalte jedesmal mit derselben Menge Chamäleon behandelt. 100 *cc* destillirtes Wasser, welches enthielt:

1) 0,5 *mg* Traubenzucker	mit 30 *cc* $^1/_{100}$ Permanganat	verbrauchten	4,4 *cc*;	1 *mg*	= 8,8 *cc*
2) 1,0 „ „	„ 30 „ „	„	6,8 „ ;	1 „	= 6,8 „
3) 2,0 „ „	„ 30 „ „	„	14,2 „ ;	1 „	= 7,1 „
4) 3,0 „ „	„ 30 „ „	„	18,7 „ ;	1 „	= 6,2 „

Im Mittel wurden also statt der theoretischen 13,33 nur 7,2 *cc* (also 54 %) Permanganat zur Oxydation verbraucht. Dabei sind die Abweichungen vom Mittel relativ beträchtlich, sie betragen + 1,6 und — 1,0 *cc* **). Man sieht, dass durch Permanganat noch nicht einmal eine relative Bestimmung der organischen Substanz leidlich genau bewirkt werden konnte, selbst dann nicht, wenn man einen empirischen Traubenzuckertiter für Chamäleon hätte zu Grunde legen wollen. Bei der praktischen Wichtigkeit dieser Wahrnehmung suchten wir dieselbe an Glycerinlösungen zu bestätigen und fanden, dass zur Oxydation von je 100 *cc* einer Glycerinlösung, welche 5 *mg* wasserfreies Glycerin ***) im Liter enthielt, zur Oxydation nothwendig waren, wenn die saure Flüssigkeit, wie oben beschrieben, mit

1)	5 *cc* $^1/_{100}$ Permanganat	gekocht	wurde	1,6 *cc*	desselben
2)	5 « «	«	«	1,9 «	«
3)	10 « «	«	«	1,7 «	«
4)	20 « «	«	«	2,1 «	«
5)	30 « «	«	«	2,3 «	«
6)	40 « «	«	«	1,7 «	«

*) Nach Vorgang des Reichsgesundheitsamtes; vergl. diese Zeitschrift **22**, 276.

**) oder + 23 bis — 14 % des Mittels.

***) Die ersten Beobachtungen über Unregelmässigkeiten bei Permanganattitrirungen wurden mit Glycerinlösungen gemacht; bei Verwendung von $^1/_{100}$ Permanganat waren vor etwa 1 Jahr ganz unregelmässige schwankende Zahlen erhalten worden, die deshalb gar nicht aufbewahrt worden sind; die späteren

Demnächst wurden je 30 *cc* Permanganat mit je 100 *cc* einer Glycerinlösung von wechselndem Glyceringehalte zur Bestimmung der Oxydirbarkeit gekocht und gefunden, dass eine Lösung mit

1)	0,5 *mg*	Glycerin	1,6 *cc*	$^1/_{100}$ Permanganat;	1 *mg* = 3,2 *cc*
2)	0,5 «	«	1,9 «	« ;	1 « = 3,8 «
3)	1,0 «	«	2,8 «	« ;	1 « = 2,8 «
4)	2,0 «	«	7,3 «	« ;	1 « = 3,7 «
5)	3,0 «	«	12,1 «	« ;	1 « = 4,0 «
6)	4,0 «	«	17,7 «	« ;	1 « = 4,4 «

verbrauchte. Im Mittel verbrauchte 1 *mg* Glycerin 3,65 *cc* $^1/_{100}$ Permanganat *), grösste Abweichungen + 0,75 und — 1,6 **). Die Resultate dieser sämmtlichen Titrirungen ***) sind ganz schwankend, trotzdem bei allen genau dieselben Versuchsbedingungen mit peinlichster Sorgfalt inne gehalten wurden.

Während nun bei dem leichter oxydirbaren Traubenzucker 54 % der theoretisch zur völligen Oxydation erforderlichen Permanganatmenge verbraucht wurden, erforderte das schwer oxydirbare Glycerin unter gleichen Verhältnissen nur 24 % derselben. Man sieht leicht ein, dass unter diesen Versuchsbedingungen der Permanganatprocess weder zu einer absoluten Bestimmung organischer Substanzen brauchbar ist, noch auch irgend wie relativ quantitative Bestimmungen derselben erzielen lässt. Zu demselben Resultat ist bekanntlich Frankland schon vor einer Reihe von Jahren gekommen. Leider sind mir seine Originalabhandlungen nicht zugänglich. Die Schwankungen der Resultate beim Permanganatprocess, deren Erklärung und Vermeidung von vielen Forschern mit viel Mühe bearbeitet worden ist, erklären sich hiernach sehr einfach dadurch, dass die organischen Substanzen wahrscheinlich niemals völlig oxydirt werden; der Grad der Oxydation hängt ab von den Versuchsbedingungen und schwankt selbst unter anscheinend gleichen Umständen

Versuche mit stärkeren Permanganatlösungen werden weiter unten mitgetheilt werden. Die hier aufgeführten Resultate sind ganz neuerdings höchst sorgfältig angestellten Versuchen entnommen, zu welchen chemisch reines Glycerin diente, dessen Wassergehalt nach meiner Tabelle (diese Zeitschrift **19**, 302) ermittelt und in Rechnung gezogen wurde.

*) Behufs Oxydation zu Kohlensäure erforderlich 15,2 *cc*, verbraucht 3,65 oder 24 %.

**) oder + 21 % bis — 44 % des Mittels.

***) Bei allen diesen Versuchen zeigte die rothe Farbe der gekochten Flüssigkeit das Vorhandensein unzersetzten Permanganates an.

zu bedeutend, als dass überhaupt regelmässige Resultate erwartet werden könnten. Ist es Zufall, dass bei dem leichter oxydirbaren Traubenzucker die Resultate regelmässiger ausfielen, als bei dem schwerer oxydirbaren Glycerin, oder erklärt diese Erscheinung die von Tidy für seine Modification des Permanganatprocesses *) (welche bekanntlich hauptsächlich die leicht oxydirbaren Körper treffen soll) behauptete grössere Regelmässigkeit der Resultate?

Speciell zur Bestimmung des Glycerins sind nun noch folgende Versuche ausgeführt worden: Je 50 *cc* einer Glycerinlösung, welche 0,0019764 *g* wasserfreies Glycerin enthielten, wurden mit 3 *cc* (1 + 3 Vol.) verdünnter Schwefelsäure und verschiedenen Mengen Zehntel-Permanganat bis zum Sieden erhitzt und genau 10 Minuten im siedenden Wasserbade belassen. Beim Erhitzen mit

1)	5 *cc*	Chamäleon	wurden	verbraucht	2,5 *cc*	$^1/_{10}$ Permanganat
2)	10 «	«	«	«	2,9 «	«
3)	12 «	«	«	«	3,3 «	«
4)	16 «	«	«	«	3,6 «	«
5)	20 «	«	«	«	4,7 «	«
6)	22 «	«	«	«	5,1 «	«
7)	25 «	«	«	«	6,0 «	«

Nach der Zersetzungsgleichung $\underbrace{5\,C_3H_8O_3}_{460} + \underbrace{14\,KMnO_4}_{2212} + 21\,H_2SO_4 = 15\,CO_2 + 41\,H_2O + 7\,K_2SO_4 + 14\,MnSO_4$ erfordert 1 *mg* Glycerin 0,15217 *cc* Normal-Kaliumpermanganat: die zu obigen Versuchen verwendete Menge Glycerin würde also 3,0 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Permanganat erfordert haben. Hier war nun überall concentrirte Chamäleonlösung im Ueberschuss vorhanden, es ist aber auch bis zum Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge desselben verbraucht worden. Die Methode des Erhitzens mit concentrirtem Kaliumpermanganat in saurer Lösung lässt also völlig im Stich.

Hiernach schien es interessant, die Einwirkung noch concentrirterer Permanganatlösung unter den Bedingungen zu studiren, welche Lalieu in seinem Manuel d'Oxalimetrie p. 95 für Glycerinbestimmungen vorschreibt, d. h. 24 stündige Maceration von etwa 0,5 *g* Untersuchungsobject mit einer stark alkalischen Chamäleonlösung, Zurücktitriren mit

*) Diese Zeitschrift **19**, 492.

Oxalsäure etc. Zu den vergleichenden Versuchen wurden nun neunmal je 10 *cc* einer Glycerinlösung abgewogen, welche je 0,047611 *g* wasserfreies Glycerin enthielten. Die stark alkalische *) Permanganatlösung erwies sich nach der Einstellung auf Oxalsäure $\frac{1050}{1000}$ normal.

Sämmtliche Proben wurden ganz gleichmässig 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Chamäleon stehen gelassen, alsdann zurücktitrirt. Bei Anwendung von

1)	10 *cc* Permanganat	wurden verbraucht	6,9 *cc*	desselben
2)	10 «	« «	6,7 «	«
3)	15 «	« «	7,6 «	«
4)	20 «	« «	7,6 «	«
5)	20 «	« «	7,8 «	«
6)	25 «	« «	8,1 «	«
7)	25 «	« «	7,8 «	«
8)	30 «	« «	7,9 «	«
9)	50 «	« «	8,1 «	«

Theoretisch sollten zur Oxydation verbraucht werden 7,6 *cc* Permanganat; diesem Verbrauch kommen allerdings die Zahlen der Versuche 3, 4, 5 hinreichend nahe, und das Mittel sämmtlicher Versuche (7,6 *cc*) stimmt auffallend genau mit der berechneten Menge. Die grössten Abweichungen vom Mittel betragen — 0,9 bis + 0,5 *cc* oder — 12 bis + 5 %, was immerhin eine annähernde, wenn auch nicht genaue Bestimmung des Glycerins, besonders bei einem annähernd constanten Ueberschuss an Permanganat (und zwar dem doppelten bis dreifachen der theoretischen Menge) erwarten lässt.

Bei Versuchen über das Verhalten verdünnter alkalischer Permanganatlösungen gegen organische Substanzen, insbesondere behufs Bestimmung der Oxydirbarkeit **) von Trinkwassern sind so paradoxe Resultate erhalten worden, dass dieselben erst nach Anstellung weiterer Versuchsreihen in einer Fortsetzung dieses Artikels — voraussichtlich im nächsten Heft dieser Zeitschrift — veröffentlicht werden können.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die zu den obigen Versuchen verwendeten Oxalsäurelösungen stets frisch bereitet, also unzer-

*) 40 *g* KOH im Liter.

**) Methode von Schulze.

setzt zur Anwendung kamen. Ich habe nämlich wiederholt beobachtet, dass die Oxalsäurelösungen sich weit schneller zersetzen, als man bisher meist annahm. So ist es mir vorgekommen, dass eine im zerstreuten Tageslichte nur 1 Woche aufbewahrte $^1/_{100}$ Oxalsäure bereits etwa 15 % ihres ursprünglichen Wirkungswerthes verloren hatte. Normal-Oxalsäure hält sich, wie schon Neubauer angab, in vollgefüllten Flaschen bei Abschluss des Lichtes lange unverändert, die verdünnteren Lösungen aber nicht. Insbesondere ist die Haltbarkeit der $^1/_{100}$ Oxalsäure je nach Umständen sehr verschieden; manchmal hat dieselbe sich mir bei Abschluss des Lichtes über $^1/_4$ Jahr lang gehalten, bisweilen war sie unter gleichen Umständen schon nach einigen Wochen zersetzt. Ein Zusatz von 10 *g* Borsäure per Liter beeinflusste nach unseren Versuchen die bei Bestimmung der Oxydirbarkeit erhaltenen Resultate in keiner Weise, machte jedoch die Oxalsäure auch in halbgefüllten Flaschen dem Lichte ausgesetzt einige Wochen lang*) haltbar. Der Borsäurezusatz erhöht die Haltbarkeit etwas, besonders verzögert er das Eintreten von Pilzbildungen in der Lösung bedeutend, doch ist mehrfach auch Zersetzung der Oxalsäurelösungen beobachtet worden, ohne dass gleichzeitig die bekannten Pilzcolonieen sich gebildet hätten. Eine Zehntel-Normal-Oxalsäure mit 1 % Borsäure hielt sich bis jetzt 7 Monate ohne ihren Wirkungswerth zu verändern. Es erscheint daher zweckmässig, zur Bestimmung der Oxydirbarkeit sich Zehntel-Normal-Oxalsäure mit 1 % reiner Borsäure vorräthig zu halten und jedesmal zum Gebrauch frisch zu verdünnen.

Münster i. W., Anfangs November, Chemisches Laboratorium des Verfassers.

---

*) jedoch nicht immer; $^1/_{100}$ Oxalsäure hatte sich vom 28. April bis 21. Mai im Dunkeln unverändert gehalten, im Lichte zersetzt, und zwar ebenso bei Borsäurezusatz wie ohne Borsäure; im ersteren Falle blieb sie freilich pilzfrei, im letzteren zeigten die massigen Pilzcolonieen schon dem Auge die stattgehabte Zersetzung an. Einmal besass übrigens sogar eine schwach pilzhaltige Oxalsäure noch den richtigen Titer.

Ueber einen Thermoregulator von sehr einfacher Construction, der auch als Registrirthermometer benutzt werden kann.

Von

E. H. von Baumhauer.

Um in einer Flüssigkeit oder in einem mit Luft erfüllten Raume constante Temperaturen zu erhalten, hat man verschiedene Apparate erdacht und zur Anwendung gebracht, die meistens durch Regulirung der als Wärmequelle verwendeten Gasflamme wirken. Von dieser Art sind unter andern die Thermoregulatoren der Professoren R. W. Bunsen in Heidelberg und E. Reichert in Freiburg, basirt auf die allmähliche Verminderung der Gaszufuhr in Folge der Ausdehnung von Quecksilber in einem Thermometerrohr;*) der Thermostat von N. A. Randolph,**) in welchem dasselbe Resultat durch die Ausdehnung von Alkohol erreicht wird, der über Quecksilber eingeschlossen ist und das Metall in einem engen Rohr aufsteigen und das Gasleitungsrohr schliessen lässt; die Thermoregulatoren von Th. Schorer,***) Jeannel,†) Rob. Muencke††) und von R. Frühling und Dr. J. Schulz in Braunschweig,†††) in denen die viel grössere Ausdehnung der Luft in gleicher Weise auf eine Quecksilbersäule wirkt. In fast allen genannten Apparaten wird das völlige Erlöschen der Flamme durch Anbringen einer sehr kleinen Oeffnung in dem Zuleitungsrohr verhütet. Diese Oeffnung lässt nach Absperrung der Mündung noch so viel Gas zutreten, als zur Erhaltung einer kaum wahrnehmbaren Flamme erforderlich ist, die nicht eher ihre volle Stärke wiedergewinnt, als nachdem in Folge von Abkühlung die Mündung von Neuem frei gemacht ist. Auf demselben Princip, das auf die Ausdehnung von Luft angewendet ist, beruht der sehr einfache Thermoregulator, dessen ich mich bereits seit geraumer Zeit bediene. Er hat mir ausgezeichnete Dienste

---

*) Poggendorff's Annalen **144**, 467. — Diese Zeitschrift **11**, 34.

**) Journal of the Franklin Institute, 1883, p. 465. — Zeitschrift für Instrumentenkunde 1884, p. 138.

***) Diese Zeitschrift **9**, 213.

†) Journ. d. Chimie et de Physique (Serie IV) **25**, 386. — Diese Zeitschrift **11**, 192.

††) Dingler's polytechn. Journal **219**, 72. — Diese Zeitschrift **15**, 321.

†††) Anleitung zur Untersuchung der für die Zucker-Industrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte u. s. w. Braunschweig 1876.

geleistet durch Ersparung von Zeit und von Gas, daneben bietet er den Vortheil, dass ein jeder ihn mit Leichtigkeit selbst anfertigen kann, dass ihm je nach Bedarf verschiedene Formen gegeben werden können und dass die Empfindlichkeit je nach Gutdünken gesteigert und vermindert werden kann.

Einfachheitshalber werde ich mich darauf beschränken, den kleinen Apparat zu beschreiben und in $^1/_3$ der natürlichen Grösse abzubilden, den ich für Regulirung der Temperatur von Flüssigkeiten und Trockenschränken benutze; in letzteren wird das kochende Wasser, das man oftmals nachfüllen muss, will man nicht seinen Schrank ausgetrocknet und seine Stoffe verbrannt finden, mit Hülfe dieses Apparats in vortheilhafter Weise durch Paraffin oder Oel ersetzt.

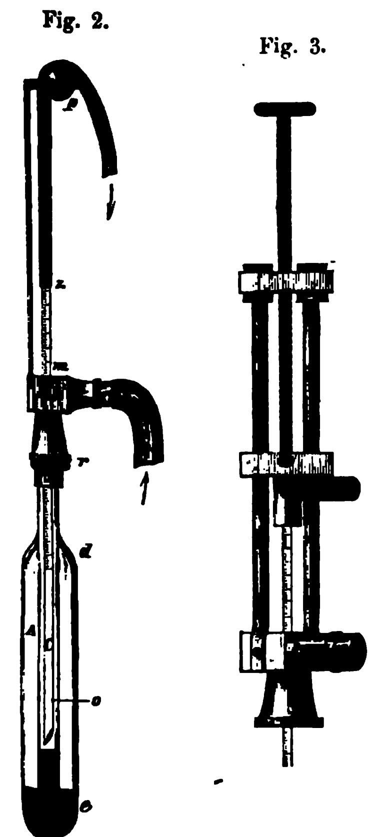


Fig. 2. Fig. 3.

In einem gewöhnlichen Probircylinder, A (Fig. 2), wird mittelst eines durchbohrten Korks oder Kautschukstopfens, oder besser noch durch Löthung vor der Lampe, ein engeres Rohr, B, hermetisch befestigt, das an beiden Enden offen und am unteren Ende conisch ausgezogen ist. Das andere Ende ist durch eine Hülse mit Schraubengang mit einem messingenen Kniestück verbunden von derselben Art, wie sie allgemein für Gasleitungen verwendet werden; oberwärts, centrisch über dem unteren Rohr, hat dieses Stück eine runde Durchbohrung, die mit einem Ring von Leder gefüttert ist, in welchem sich ein drittes Rohr, C, enger noch als B, mit Hülfe von ein wenig Fett willig, aber gasdicht verschieben lässt. Der Raum, welcher zwischen den Röhren A und B und nach unten von dem Quecksilber eingeschlossen wird, ist die Luftkammer; die Ausdehnung der hier eingeschlossenen Luft bringt zu-

sammen mit der beinahe gänzlich zu vernachlässigenden Ausdehnung des Quecksilbers die regulirende Wirkung des Apparats hervor, und die Empfindlichkeit desselben hängt demnach von dem Verhältniss des Volumens der Luftkammer zu dem inneren Querschnitt der Röhre B ab. In dem abgebildeten Instrument, das für Trockenschränke bestimmt ist und keiner grösseren Genauigkeit als von etwa 2 ° C. bedarf, steigt das Quecksilber für eine Temperaturerhöhung von 1 ° C. nahezu um 1 *mm* in der Röhre B; da nun der Durchmesser dieser Röhre in grösseren Apparaten derselbe bleiben kann, hat man es offenbar in der Hand, durch Vergrösserung der Luftkammer die Empfindlichkeit beliebig zu steigern. Die engste Röhre C, welche man heben und senken kann, führt mittelst des Kautschukrohrs z das Gas zu der Lampe, ihr unteres Ende ist schräg abgeschnitten und in ihr befindet sich, 1 bis $1^1/_2$ *cm* über dem unteren Ende eine feine Oeffnung, o, die (nach der Graduirung) vor der Lampe oder mit Hülfe einer Diamantspitze angebracht wird.

Behufs Füllung und Graduirung des Instruments wird es leer und ohne die Röhre C in einem Paraffin- oder Oelbade mit eingelegtem Thermometer bis auf die höchste Temperatur erwärmt, für welche man den Apparat zu benutzen gedenkt. Bei dieser Temperatur angelangt, giesst man mittelst eines kleinen Trichters so viel reines, erwärmtes Quecksilber in die Röhre B, dass dieselbe bis nahe an d gefüllt wird; die Luftkammer steht alsdann unter dem Druck einer Atmosphäre plus der Quecksilbersäule d c. Nachdem der Apparat sich abgekühlt hat, stellt man ihn in eine Kältemischung, um sich zu vergewissern, ob er so viel Quecksilber enthält, dass auch bei Winterkälte keine Luft durch das Quecksilber in die Luftkammer gelangen kann, was natürlich die sogleich zu beschreibende Graduirung der Röhre C werthlos machen würde.

Nachdem man in die Röhre C einen in Millimeter getheilten Papierstreifen eingeschoben, Röhre C in B eingesteckt und das Kniestück r mit der Gasleitung, das Kautschukrohr z mit der Lampe verbunden hat, wird das Oel- oder Paraffinbad langsam erwärmt. Man zieht von Zeit zu Zeit die Röhre C ein Stück heraus und notirt jedesmal, einerseits den Theilstrich der mit der Fläche m übereinstimmt, andererseits die Temperatur, welche das Thermometer in dem Augenblick angibt, wo die Lampe erlischt; nach diesen Daten construirt man eine definitive Scala. Man hat jetzt nur noch die feine Oeffnung o

anzubringen, um das Instrument zum Gebrauch fertig zu stellen: das Gas tritt durch r ein, geht durch den ringförmigen Raum zwischen B und C, passirt die untere Oeffnung von C und begibt sich durch das Kautschukrohr z zu der Lampe. Sobald durch das Steigen des Quecksilbers die Mündung von C gesperrt ist, wird die Flamme nur noch durch die geringe Quantität Gas unterhalten, welche durch die Oeffnung o entweicht; bedient man sich Bunsen'scher Brenner, so muss man darauf achten, den Luftzutritt abzusperren, oder doch jedenfalls so wenig Luft zutreten zu lassen, dass die Flamme nicht zurückschlagen kann.

Da dieser Apparat für alle Temperaturen unter 300° C. gebraucht werden kann, die Länge der eingetheilten Röhre C aber, wenn genügende Genauigkeit erreicht werden soll, zu gross wird, ist es besser zwei solche Röhren zu benutzen: eine für Temperaturen unter 110° C., die andere für Temperaturen über 100° C. Für den letzteren Fall muss die Röhre B unten so erweitert werden, dass das Aufsteigen des Quecksilbers im engeren Theil dieser Röhre erst bei 100° C. anfängt.

Um zu verhüten, dass das Kautschukrohr z durch eine Knickung zugedrückt werde, dass es auf das Rohr C drücke und dies möglicherweise in Folge einer Erschütterung zerbrechen könne, lässt man das Kautschukrohr auf einer kleinen Rolle aufliegen, die von einem dicken Messingdraht getragen wird, der auf das Kniestück gelöthet ist. Will man die Stellung der Röhre C genauer reguliren, als es die Schiebung aus freier Hand gestattet, so kann man an dem Kniestück den kleinen in Fig. 3 dargestellten Apparat anbringen, bei dem die Bewegung durch eine feine Schraube regulirt wird. In den meisten Fällen ist dies indessen ganz überflüssig.

Es ist klar, dass das Instrument stets vertical aufgestellt werden muss, da in horizontaler Stellung Luft aus der Luftkammer austreten oder in dieselbe eindringen könnte, was, wie bereits gesagt, die Graduirung unbrauchbar machen würde. Wenn es sich um Versendung des Apparates handelt, so begegnet man dem erwähnten Uebelstande durch Abschrauben des Kniestücks und Aufschrauben eines eisernen Verschlusses auf die Luftkammer, an welchem sich ein dicker Eisendraht befindet, welcher einen kleinen conischen Pfropf von Kautschuk trägt. Dieser Pfropf drückt sich in die conische Spitze der Röhre B, schliesst dieselbe vollkommen und verhütet den Verlust von Luft und Quecksilber.

Unser Thermoregulator wird seiner Einfachheit halber in chemischen,

physikalischen und physiologischen Laboratorien, in künstlichen Brüteinrichtungen u. s. w. und vor allen Dingen bei Gasheizungsapparaten, deren Anwendung sich mehr und mehr verbreitet, nützliche Verwendung finden können.

Endlich wird Jedermann ohne besondere Erklärung einsehen, dass der Apparat leicht zu einem Registrirthermometer umgestaltet werden kann. Die Quecksilberfläche im Rohr B ist gross genug, um an Stelle des Rohres C einen Schwimmer anbringen zu lassen, der durch ein über die obenerwähnte Rolle laufendes Gegengewicht aequilibrirt werden kann.

Uebrigens muss noch bemerkt werden, dass in dem Thermoregulator die Höhe der Quecksilbersäule von den Aenderungen des Barometerstandes unabhängig ist, da diese Säule allein unter dem Druck der Gasleitung steht. Dagegen muss in dem Registrirthermometer den Aenderungen des Luftdrucks Rechnung getragen werden. Die dieserhalb anzubringende Correction ist übrigens einfach genug. Sie kann unter Inachtnahme ausreichender Genauigkeit darauf beschränkt werden, den verzeichneten Thermometerstand um so viele Millimeter zu erhöhen oder zu erniedrigen, als das Barometer über oder unter 760 *mm* steht.

Es sei das Volumen der in A eingeschlossenen Luft bei dem Druck H (760 *mm*) und der Temperatur $t = Vt$; s sei der innere Querschnitt der Röhre B in Quadratmillimetern und h die Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre B; wenn nun das Barometer um den Betrag Δ steigt, wird die Quecksilbersäule in B herabgedrückt, und zwar annähernd um den Betrag:

$$x = \frac{Vt}{Vt + (H + h + \Delta)\, s}\, \Delta.$$

Da Δ im Vergleich zu H sehr klein ist, können wir auch schreiben:

$$x = \frac{Vt}{Vt + (H + h)\, s}\, \Delta,$$

und da der Querschnitt von B klein genommen werden kann und der Inhalt der Luftkammer sehr gross, so dass $(H + h)\, s$ der Grösse Vt gegenüber vernachlässigt werden darf, folgt aus dem letzten Ausdruck:

$$x = \Delta.$$

Ueber analytische Operationen und Apparate. I.

Von

Dr. R. Wollny.

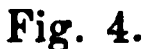
Seitdem die analytische Chemie mehr und mehr in den Dienst des praktischen Lebens und des Handels getreten ist und in vielen Laboratorien täglich eine grosse Zahl von Analysen ausgeführt werden muss, von denen man ebensowohl grösste Genauigkeit wie rasche Ausführung verlangt, wird es immer mehr Bedürfniss, die analytischen Operationen derartig zu gestalten, dass damit entweder Zeit gespart wird, oder dieselben theilweise minder geübten Hülfsarbeitern übertragen werden können, ohne dass man dabei an der Genauigkeit der Ausführung zu verlieren braucht. — In dieser Richtung bin ich in den letzten Jahren mehrfach thätig gewesen und erlaube ich mir daher den praktischen Analytikern einige der in meinem Laboratorium bewährt gefundenen Apparate zu gelegentlicher Prüfung anzuempfehlen.

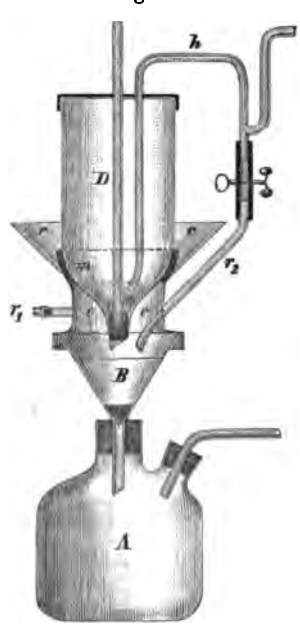
Die wichtigste analytische Operation: die Präcipitation und Trennung von Niederschlag und Lösung durch Filtriren ist in ihrem letzten Theil von Bunsen durch die Anwendung der Luftpumpe so erleichtert worden, dass die Schnelligkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig lässt — und doch bleibt es eine recht zeitraubende und lästige Arbeit, weil das Ueberbringen des Niederschlages auf das Filter, sei es aus Becherglas, Schale oder Kochkolben immerhin einige Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit verlangt, und ich diese mechanische Arbeit deshalb nicht gerne einem Anderen überlasse,[1] wenn ich selbst für das Resultat der Analyse einstehen muss.

In Fig. 4 (a. d. f. Seite) ist nun ein Apparat abgebildet, der diesen Uebelstand zu beseitigen trachtet.

Auf den möglichst stabilen dickwandigen Kolben A ist Trichter B mit Platinconus und Filter versehen, luftdicht und fest aufgesetzt. Auf dem Rande des Trichters ruht aufgeschliffen das oben und unten offene trichterförmige Zwischenstück c von den Röhren r_1 und r_2 seitlich durchbrochen. In dieses Zwischenstück wird das Präcipitationsgefäss eingesetzt. Dasselbe ist zum Zwecke des Festsitzens bei m mit einem Kautschukbande umspannt, welches gleichzeitig zum einigermaassen luftdichten Schlusse zwischen c und D dient. Am unteren Ende ist es mittelst des sehr sorgfältig eingeschliffenen Glasstopfens und oben durch den zweimal durchbohrten Deckel verschliessbar. In diesem Gefässe nimmt

man die Fällung auf die gewöhnliche Weise vor, lässt absitzen und kann dann die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage durch die untere Oeffnung auf's Filter ablassen. Zum Schlusse werden dann mittelst Federfahne, Kautschukwischer und Spritzflasche die festhängenden Theilchen auf das Filter gespült und das Gefäss vollständig rein, zu neuem Gebrauche beiseite gesetzt. All' diese Operationen kann man getrost einem minder geübten Gehülfen überlassen, ohne dass man vor Verlust besorgt zu sein braucht. — Der Apparat gestattet die Anwendung aller gebräuchlichen Methoden der Präcipitation und Filtration. Will man mittelst Decantation auswaschen, dann wird an Rohr r_2 mittelst Kautschukschlauches der Heber h befestigt und die Flüssigkeit auf's Filter abgehoben. Muss bei Siedhitze gefällt oder filtrirt werden, dann führt man durch den Deckel ein Glasrohr ein, welches mit einem kleinen Dampfkessel (siehe Fig. 5 D) in Verbindung steht und erhitzt so zum Sieden. Auf gleiche Weise verfährt man bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure. Ist es wünschenswerth, den Niederschlag durch Umrühren oder Schütteln zu verdichten, dann kann dies auf demselben Wege durch Einblasen von Luft (wo dies zulässig ist) geschehen. Rohr r_1 dient in Verbindung mit Rohr r_2 um während der Filtration ein Gas, z. B. Wasserstoff oder Kohlensäure, durch den Apparat zu leiten, wie dies bei der Filtration von Schwefelmetallen, Kupferoxydul etc. angezeigt ist. Auch ein Asbestfilterröhrchen lässt sich leicht mittelst Kautschukschlauchs im Rohr des Trichters B befestigen, um an Stelle des Papierfilters zu dienen.


Fig. 4.



1/5 nat. Gr.

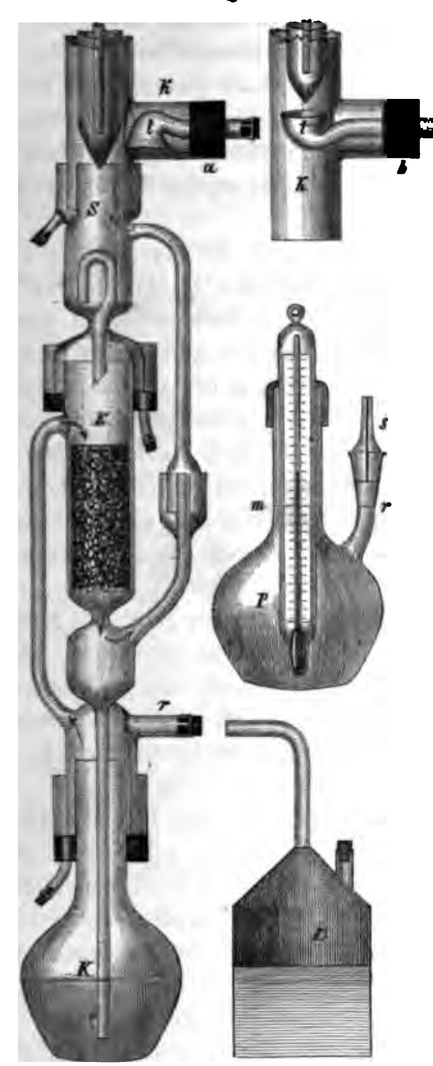
Eine andere sehr häufig angewendete analytische Operation bildet die Extraction eines Gemenges mittelst eines Lösungsmittels. Dieselbe ist durch den Tollens'schen Apparat und dessen verschiedene Modificationen schon sehr erleichtert worden. Einen weiteren Vortheil brachten Szombathy und Soxhlet*) an, indem sie durch ein heber-

*) Diese Zeitschrift 19, 365.

förmiges Abflussrohr die continuirliche Auswaschung in eine intermit-**tirende verwandelten.** Der bekannte Apparat hat jedoch noch den Mangel, dass die zu extrahirende Substanz nicht von den Dämpfen des Lösungsmittels erhitzt und so gewissermaassen ausgekocht wird. In dem von Clausnizer*) beschriebenen Apparat ist dieser Mangel beseitigt, dabei zeigt sich jedoch der Uebelstand, dass die Flüssigkeit im Abflussröhrchen leicht in's Sieden geräth, wodurch die regelmässige Function des Apparates gestört wird. In Fig. 5 ist nun ein Apparat abgebildet, welcher die Digestion mit den Dämpfen des Lösungsmittels und eine intermittirende Auswaschung mit der condensirten Flüssigkeit verbindet. Die zu extrahirende Substanz ist in einer Papierpatrone (welche den Dämpfen noch leichter Durchlass gestattet) im Extractionsrohr E eingeschlossen und wird von oben nach unten von den Dämpfen durchströmt und ausgekocht und hin und wieder durch die Entleerung des Sammelgefässes S mit reiner Lösungsflüssigkeit übergossen, wodurch eine sehr rasche und vollständige Extraction erzielt wird.



Fig. 5.



$^{1}/_{3}$ nat. Gr.

Die extrahirte Substanz

) Diese Zeitschrift **20, 81.

kann eventuell in der vorher tarirten Papierpatrone getrocknet und gewogen werden. Will man das specifische Gewicht des Extractes ermitteln, dann ersetzt man das Siedekölbchen K durch das Pyknometer P, nachdem man das Thermometer daraus entfernt und den Glasstopfen s durch einen guten Kork ersetzt hat. Ist die Extraction beendet, dann wird das Thermometer wieder eingesetzt, welches als Deckel dient und zugleich die Rolle des Erdmann'schen Bürettenschwimmers versieht; die Auffüllung mit reinem Lösungsmittel bis zur Marke m erfolgt durch das Rohr r, welches dann bei der Wägung mit dem capillar durchbohrten Glasstopfen s verschlossen werden kann.

Für die Verbindungen der einzelnen Theile des Apparates sind nach dem Vorgange von Schwarz*) die Karsten**)-Michaelis'-schen***) Quecksilberzellen (versehen mit einem Abflussröhrchen zum Entleeren nach dem Gebrauch) angebracht. Dieselben gestatten ein sehr rasches und bequemes Zusammensetzen und Zerlegen des Apparates, was besonders hierbei von grossem Vortheil ist. Nach beendigter Extraction hat man nämlich nur nach Ausschaltung der Theile E und S das Siedekölbchen direct mit dem Kühler k zu verbinden, um das Lösungsmittel abzudestilliren. Ist dies geschehen, dann wird das Kölbchen abgenommen, die Quecksilberzelle entleert und abgestreift, wonach das Extract auf gewöhnliche Weise getrocknet und gewogen werden kann.

Zum Condensiren der Dämpfe dient ein innerer Kühler, nach Walter†) und Kreusler††), mit einer Vorrichtung versehen, um das Lösungsmittel nach beendetem Gebrauche abdestilliren zu können. Dieselbe besteht in Nachbildung der Shenstone'schen†††) in einem Trichterröhrchen t, welches in der Stellung b die am Kühlrohr condensirte Flüssigkeit auffängt und nach aussen ableitet.

Da manche Extracte ein längeres Kochen mit dem Lösungsmittel nicht ohne theilweise Zersetzung vertragen — wie dies bei Gerbematerialien, Kaffee, Thee etc. der Fall ist — so muss man in diesen Fällen die Dämpfe in einem anderen Gefässe entwickeln. Zu diesem Zwecke ist am Extractionsrohre E das seitliche Rohr r angesetzt, welches, mit

*) Diese Zeitschrift **23**, 368.
) Diese Zeitschrift **11, 213.
***) Diese Zeitschrift **23**, 57.
†) Dingler's polyt. Journ. **251**, 369.
††) Chemikerzeitung **8**, 1322; vergl. auch dieses Heft p. 80.
†††) Diese Zeitschrift **23**, 53.

einem kleinen Dampfkessel D verbunden, die Dämpfe zuleitet, während das Extract im Kölbchen K aufgefangen wird. Dieses Rohr r kann auch dazu dienen, um ein Gas, z. B. Ammoniak, Salzsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff etc., in den Extractionsprocess einzuführen.

In dem soeben beschriebenen Apparate und ähnlichen anderen liegt die zu extrahirende Substanz fest in ein Rohr eingeschlossen. Will man nun bei der Extraction den Vortheil der Siedebewegung anbringen, welche beim Extrahiren mancher Stoffe kaum zu entbehren ist, den Vorgang wenigstens sehr beschleunigt, dann kann man sich mit Vortheil des in Fig. 6 skizzirten Apparates bedienen, falls die zu extrahirende Substanz keine staubfeinen Theilchen enthält (die das Filter bei f verstopfen würden), z. B. bei Rübenschnitzeln, Futtermitteln, Gerberinden, Thee etc. Hierbei wird der Dampf durch r_1 aus dem wie bei Fig. 5 daran verbundenen Kölbchen oder einem besonderen Dampfentwickler zugeleitet — wodurch die condensirte Flüssigkeit in E im Sieden erhalten und so die lose hineingeschüttete Substanz thatsächlich ausgekocht wird. Zum Abflusse dient das Heberrohr h, in dessen aufsteigendem Schenkel ein Filter f angebracht ist und dessen absteigender Schenkel in das Kölbchen und zwar unter die Flüssigkeitsoberfläche geführt ist; derselbe trägt bei v das abgebrochen dargestellte Rohr zur Verbindung des Hebers mit der Aussenluft, weil derselbe sich sonst wegen des im Kölbchen herrschenden Ueberdruckes d nicht füllen könnte. Das Filter besteht aus einem bei s eingeklemmten Platindrahtnetze und weiterhin bei f aus einem System von 3 oder 4 ebensolcher Drathnetze, wovon der Zwischenraum zwischen den beiden obersten mit einem losen Baumwollenbausch gefüllt ist.


Fig. 6.



1/3 nat. Gr.

Diese Drahtsiebe sind an einem platinirten Metallstäbchen befestigt und durch o mittelst eines Korkes eingesetzt. Wird dieser Kork luftdicht eingesetzt, dann wirkt der Apparat intermittirend, im anderen Falle continuirlich auswaschend.

Die Verbindungen bestehen auch hier aus Quecksilberzellen, welche

wegen des schon erwähnten Ueberdruckes d mindestens 2 *cm* hoch gefüllt sein müssen. (Bei stossendem Kochen kann der Verschluss trotzdem unterbrochen werden, weshalb man in's Siedekölbchen zweckmässigerweise eine mitgewogene Platinspirale legt.)

Beim Arbeiten mit diesem Apparate kam ich auf die Idee, denselben zum Auswaschen respective Extrahiren der festen Butterfettsäuren mit kochendem Wasser nach Hehner zu benutzen, wobei sich zeigte, dass derselbe für diesen und ähnliche Zwecke direct brauchbar ist. Wenn man nämlich die Filter entfernt, das Rohr v verschliesst und o mit E verbindet damit bei sehr flüchtigen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff und Chloroform, von diesen nichts verloren geht, dann erhält man einen sehr wirksamen Extractionsapparat für Flüssigkeiten. Die Construction, in Fig. 7 dargestellt, dient für den Fall, dass die Lösungsflüssigkeit schwerer ist, als die zu extrahirende, z. B. wässrige Flüssigkeiten durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, — Fette und Fettsäuren, Petroleum durch Wasser etc.

Die Construction in Fig. 8 ist bestimmt für den umgekehrten Fall, z. B. wässrige Flüssigkeiten durch Aether, Benzin, Petroläther, Essigäther, — Fette, Oele durch Alkohol etc.

Durch das vom Bunsenbrenner entlehnte Mischrohr m wird durch die Dämpfe das condensirte Lösungsmittel — mit der zu extrahirenden Flüssigkeit innig gemischt — aufgeführt und sammelt sich mit dem Extracte gesättigt bei Fig. 7 unten, bei Fig. 8 oben an, von wo aus dasselbe durch die Abflussröhren r in's Extractionskölbchen zurückgelangt.

Fig. 9 stellt schliesslich eine Construction des Apparates für beide oben erwähnte Fälle zugleich dar. Die Dämpfe werden hier von aussen zugeleitet, während das Extract durch das innere Abflussrohr r_1 zurückfliesst. Dasselbe wird bei Anwendung eines schwereren Lösungsmittels mit dem unten und oben offenen Rohre r_2 überstülpt, so dass das Extract hierdurch aufsteigend an die Ausflussöffnung gelangt. Bei leichteren Flüssigkeiten wird dies Rohr einfach weggelassen. Die Flüssigkeit kocht dann durch m hinauf und fliesst durch das weitere Mantelrohr a wieder zurück; das Lösungsmittel sammelt sich an der Oberfläche und fliesst durch die obere Oeffnung von r_1 ab.

Die losen Theile im Inneren des Apparates werden an Platindrähten am oberen Rande aufgehängt.

Der Apparat bewirkt eine so energische und vollständige Extraction, wie dies durch Ausschütteln schwer möglich ist.

Er ist direct brauchbar in allen Fällen, wo sich die beiden Flüssigkeiten nach dem Schütteln rasch und leicht wieder von einander trennen. Entmischen sich die Flüssigkeiten nach dem Umschütteln nur langsam, oder bilden sie gar eine Emulsion — was bei Siedehitze jedoch nicht so häufig der Fall ist als bei gewöhnlicher Temperatur — dann ist der Apparat nicht ohne weiteres zu gebrauchen. Entweder kann man dann mit Unterbrechung destilliren (durch zeitweilige Entfernung der Wärmequelle) um den

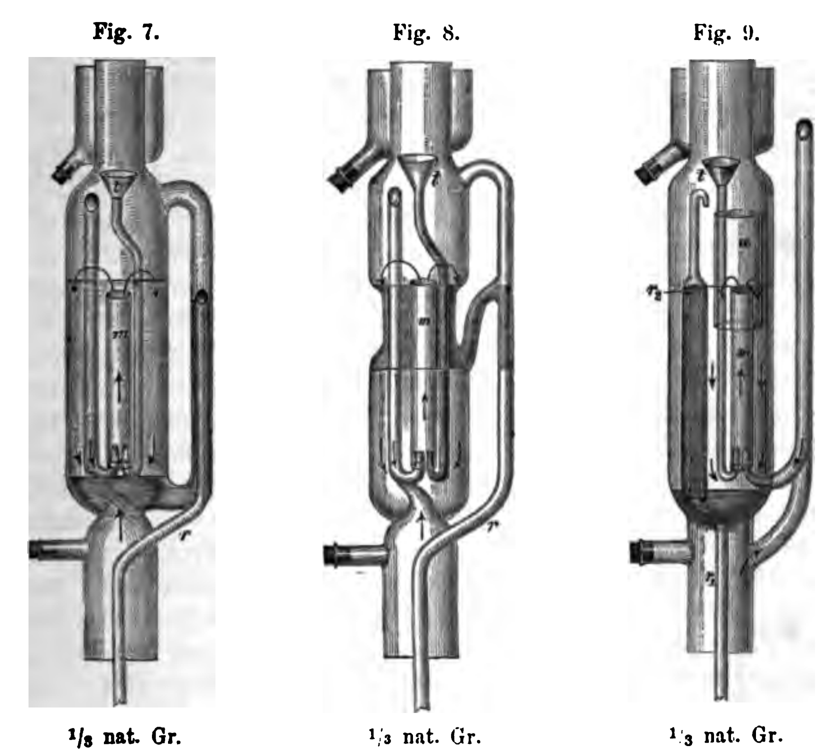


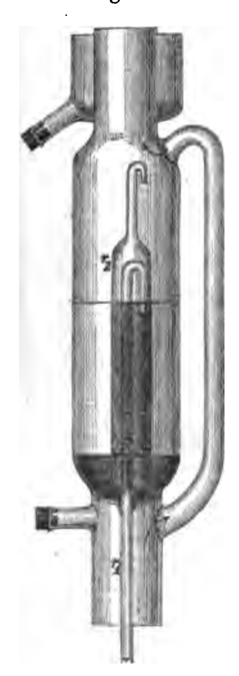
Fig. 7. 1/3 nat. Gr. Fig. 8. 1/3 nat. Gr. Fig. 9. 1/3 nat. Gr.

Flüssigkeiten Zeit zu geben zur Entmischung, oder man lässt die Flüssigkeit erst eine Zeit lang von den Dämpfen allein durchströmen unter Ableitung des Condensirten nach aussen, wodurch der Uebelstand mitunter gebessert wird. Sind diese Manipulationen noch unzureichend, dann kann man die Dämpfe direct in der zu extrahirenden Flüssigkeit verdichten, wozu sich der von Clemens Winkler*) beschriebene

*) Diese Zeitschrift 21, 546.

Schlangenapparat vorzüglich eignet. Derselbe wird mit der Flüssigkeit zu $^{3}/_{4}$ gefüllt, in ein Kühlgefäss gestellt und die Dämpfe von oben oder unten eingeleitet. Dieselben condensiren sich dann sofort in der zu extrahirenden Flüssigkeit und bewegen sich dann in Tropfenform durch den Schlangenapparat, wodurch eine lebhafte Circulation, jedoch keine allzufeine Vertheilung des Lösungsmittels bewirkt wird, so dass dasselbe sich klar abscheidet und mit dem Extract gesättigt oben oder unten ansammelt, um von da in's Siedekölbchen zurück zu gelangen. Die Construction derartiger Apparate kann ich füglich der Phantasie der Leser überlassen. Die Quecksilberverbindungen erweisen sich auch dabei beinahe unentbehrlich.

Fig. 10.



$^{1}/_{3}$ nat. Gr.

In einzelnen Fällen wird man jedoch auch damit noch nicht zum Ziele gelangen und dann bleibt noch der von Schwarz*) kürzlich angegebene Apparat übrig, mit welchem auch die widerspänstigsten Flüssigkeiten extrahirt werden können. Ich habe demselben die in Fig. 10 dargestellte Form gegeben, um ihn für schwere und leichte Flüssigkeiten gebrauchen zu können. Wie bei Fig. 9 wird das Abflussrohr r_1 bei schweren Flüssigkeiten von dem Rohre r_2 überstülpt, während dies bei leichten Lösungsmitteln entfernt wird. An seiner Stelle setzt man dann ein mit Mischrohr verbundenes Trichterrohr, wie in Fig. 7 und 8, in den Apparat ein. Das Abflussrohr ist zum Zwecke intermittirenden Abflusses oben heberförmig umgebogen. Diese Form erweist sich besonders da nützlich, wo es sich darum handelt, eine Flüssigkeit nach einander mit verschiedenen Lösungsmitteln zu behandeln; z. B. Fett mit Wasser und Alkohol, Bier mit Benzol und Chloroform (fremde Bitterstoffe).

Diese Extraction mit einem tropfbar flüssigen Lösungsmittel ist jedoch bei weitem nicht so intensiv und rasch wirkend, als die zuerst beschriebene mittelst Dampfs. Bei einem vergleichenden Versuche fand ich das folgende Verhältniss: 25 *cc* einer verdünnten (weingelben) neu-

*) Diese Zeitschrift **23**, 368.

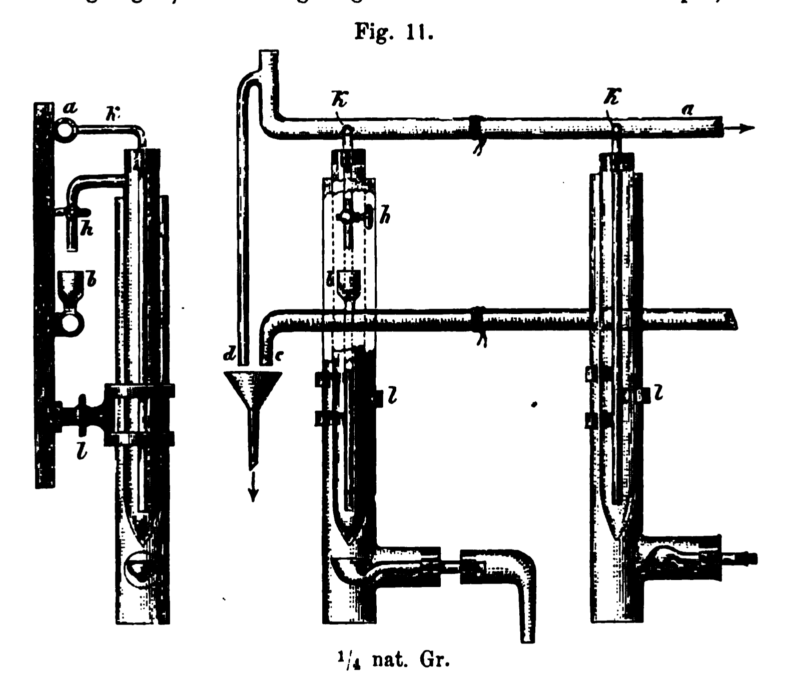
tralen Eisenchloridlösung, worin eine Messerspitze voll Salicylsäure aufgelöst worden war*) — wurden mittelst des Dampfextractionsapparates Fig. 9 innerhalb 50 Minuten durch Aether vollständig extrahirt (so dass die rein gelbe Farbe der Eisenlösung wieder hergestellt war). Im Schwarz'schen Apparat in der Form von Fig. 10 war dasselbe Resultat erst in 20 Stunden erreicht, während dies auf dem gewöhnlichen Wege (Ausschütteln und Trennen im Scheidetrichter) nach 10maligem Ausschütteln und Trennen in Zeit von 1½ Stunden bewerkstelligt werden konnte — allerdings unter Verbrauch von einem halben Liter Aether. Man sieht daraus, welch' grossen Vortheil, abgesehen von der Zeit — die eigentlich nicht in Rechnung kommt — da der Apparat keine Beaufsichtigung beansprucht — auch der Apparat von Schwarz schon gewährt. Wo dies jedoch möglich ist, wird man mit noch grösserem Nutzen sich des Dampfextractionsverfahrens bedienen.

Was nun die Anwendung der Apparate betrifft, so ist dieselbe eine ausserordentlich ausgedehnte. Zu den schon bekannten Extractionen, wobei das Ausschüttelungsverfahren in Anwendung kam, kommen eine Unzahl neuer, die wegen der Umständlichkeit des früheren Verfahrens niemals praktische Anwendung fanden. Bei der sehr beschränkten Zeit und den beschränkten Hülfsmitteln, die mir für derartige Versuche zur Verfügung stehen, ist es mir nicht möglich, jetzt schon vollständig fertige, praktische Resultate aufzuführen und muss ich die Nutzanwendung deshalb günstiger situirten Fachgenossen überlassen. Sobald möglich, werde ich über die quantitative Bestimmung von Gerbsäure (Extrahiren mit Essigäther), von Glycerin (Extrahiren mit Aether), von löslichen Fettsäuren (Extrahiren mit Wasser und Aether), betreffend die Analyse von Gerbematerialien, Wein, Bier, Fetten, Oelen, Seifen und die Bestimmung der Bitterstoffe des Bieres, womit ich schon einige Zeit beschäftigt bin, berichten. Zum Schlusse wünsche ich noch auf eine Einrichtung aufmerksam zu machen, die ich getroffen habe, um jederzeit einige Kühler zur Verfügung zu haben. Fig. 11 (a. d. f. Seite) zeigt die Art der gemeinschaftlichen Verbindung von mehreren der oben erwähnten Kühler an eine Wasserleitung. An einem gemeinschaftlichen Brett oder einigen an der Wand befestigten Latten ist das Zuleitungsrohr a befestigt, von welchem die

*) Dieser Versuch mit der salicylirten Eisenlösung ist zur Prüfung der Apparate sehr geeignet, da der Farbenübergang von violetter Tinte in Gelb die Reaction kennzeichnet und so die Stadien des Processes mit dem Auge zu verfolgen gestattet.

Kühler bei K abgezweigt sind. Das Kühlwasser durchströmt dieselben, sowie der Hahn h am Abflussrohr des Kühlers geöffnet wird, welcher zugleich zur Regulirung der zu gebrauchenden Wassermenge dient. Ein gemeinsames Sammelrohr führt das erwärmte Wasser ab — eventuell in die constanten Wasserbäder oder dergleichen. Der Zufluss des Wassers wird so geregelt, dass ein geringer Ueberschuss durch d abtropft; durch

Fig. 11.



$^1/_4$ nat. Gr.

eine Klemme *l* wird das äussere Kühlrohr festgehalten. Ein halbes Dutzend solcher Kühler neben einander werden sich in jedem Laboratorium, wo viel extrahirt oder destillirt wird, sehr bequem erweisen, da sie stets zum Gebrauche bereit und leicht zu reingen sind.

Die oben beschriebenen Apparate können in bester Ausführung von Dr. Rob. Muencke, Berlin NW. Luisenstrasse 58, bezogen werden.

Nymwegen, 24. October 1884.

Ueber eine Modification des Schiff'schen Apparates zur volumetrischen Stickstoffbestimmung.

Von

L. Gattermann.

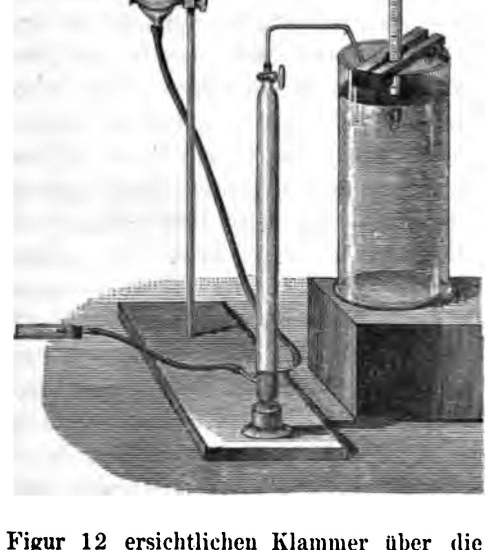
Seit längerer Zeit bedienen wir uns im hiesigen Universitätslaboratorium einer Auffangungsmethode des Stickstoffs, welche, obschon nur eine geringe Modification der von Schiff angegebenen*), dennoch vielleicht der Mittheilung nicht unwerth ist, da sie sich vor dieser durch die bedeutend grössere Genauigkeit, sowie durch die grössere Billigkeit des dazu erforderlichen Apparates auszeichnet. Die in ihrer Ausführung vorzüglich bequeme Schiff'sche Methode leidet an dem Fehler, dass der gefundene Stickstoffgehalt stets um mehrere Zehntelprocent von dem theoretischen differirt, was durch die ungenaue Kenntniss der bei jeder neuen Bestimmung wechselnden Tension der Kalilauge bedingt wird. Wir verzichteten deshalb darauf, das Gas in dem calibrirten Sammelapparat selbst zu messen, sondern wir fingen dasselbe in einem dem Schiff'schen vollkommen gleichen, nur nicht calibrirten Sammelapparat auf und füllten dasselbe dann mit Hülfe einer engen Ueberleitungsröhre in eine mit destillirtem Wasser gefüllte Messröhre über. Die Ausführung der Analyse ist folgende: Sofort zu Beginn der Analyse verbindet man den gefüllten Apparat mit der Verbrennungsröhre und lässt durch schwaches Erhitzen des Kohlensäure abgebenden Körpers einige Blasen in den Apparat treten, wodurch ein guter Verschluss desselben verbürgt wird. Man lässt nun durch Oeffnen des Hahnes und Senken der Birne die Kalilauge bis auf 1 *cm* über die Oberfläche des Quecksilbers sinken und leitet durch stärkeres Erhitzen der Kohlensäure abgebenden Substanz 15—20 Minuten einen kräftigen Kohlensäurestrom durch Röhre und Apparat hindurch. Nach Verlauf dieser Zeit lässt man die Kalilauge durch Heben der Birne und Schliessen des Hahnes bis an die Durchbohrung des Hahnes steigen und beobachtet die Luftmenge, die sich während 5 Minuten in der Röhre ansammelt. Beträgt dieselbe mehr als eine minimale Menge eines schaumartigen Conglomerates von Luftbläschen, so lässt man dieselbe durch Heben der Birne über das Niveau der Kalilauge und Oeffnen des Hahnes in die Ueberleitungsröhre

*) Vergl. diese Zeitschrift **7**, 430, sowie Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 885 und diese Zeitschrift **20**, 257.

steigen, um noch ein zweites Mal dieselbe Probe zu machen. Bei dieser ist gewöhnlich alle Luft aus der Röhre entfernt und man kann nun zur eigentlichen Verbrennung schreiten, nachdem man zuvor, als man zum letzten Mal die Luft heraus liess, zugleich die Ueberleitungsröhre durch Heben der Birne vollständig mit Kalilauge angefüllt hat. Das Ende derselben kann man, um ein Eintreten von Luft zu verhindern, entweder sofort in den Cylinder eintauchen, welcher die Messröhre aufnimmt, oder in eine mit Wasser gefüllte Schale. Man leitet nun die eigentliche Verbrennung in der bekannten Weise ein und fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis das Stickstoffvolumen, dessen Stand man durch eine Marke notirt, nicht mehr zunimmt. Der Sammelapparat wird nun durch einen Quetschhahn von der Röhre abgeschlossen und etwa eine Stunde stehen gelassen. Das Kohlendioxyd wird gewöhnlich während des Aufsteigens schon so vollständig absorbirt, dass später keine Volumenabnahme mehr zu beobachten ist. Man stellt nun die Messröhre mit Hülfe der aus der Figur 12 ersichtlichen Klammer über die Oeffnung der Ueberleitungsröhre, gibt der Birne einen möglichst hohen Stand und lässt durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes das Gas in die Messröhre übertreten, wobei es nicht zu vermeiden ist, dass am Ende des Ueberfüllens beim Eintritt der specifisch schwereren Kalilauge in das Wasser einige minimale schaumartige Bläschen durch die Strömung nach unten gerissen werden, was jedoch das Resultat nur verbessert, da diese ihrem Volumen nach den letzten Spuren Luft, die sich zuletzt noch ansammelten, entsprechen. Die Resultate dieser Methode sind ausserordentlich genaue, indem sie von den theoretischen Werthen gewöhnlich nur um wenige $^1/_{100}$ % ab-

Fig. 12.





weichen, was die folgenden Analysen von Körpern, die allerdings vorzüglich gut krystallisiren und deshalb in grosser Reinheit zur Analyse gelangten, beweisen mögen:

Nitroaethyltoluidin $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \\ NH.C_2H_5 \end{cases}$	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
	15,55 % N.	15,57	15,58	15,58
Nitromethyltoluidin	16,87	16,90		
Trinitroaethyltoluidin	20,74	20,76		
Trinitromethyltoluidin	21,87	21,90		
Nitroso-Dinitroaethyltoluidin . .	22,05	22,04		

Bei sämmtlichen angeführten Analysen gelangte eine vorzügliche Geissler'sche Messröhre, die in 1/10 cc getheilt war, zur Anwendung.*)

Universitätslaboratorium zu Göttingen, im August 1884.

Apparat zum Filtriren und Trocknen leicht oxydirbarer Niederschläge.

Von

W. Bachmeyer.

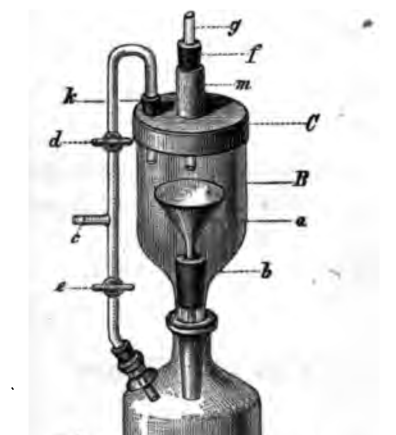
Aus Gründen der Oekonomie wurde von der Abbildung des vollständigen Apparates Abstand genommen. Der beistehende Holzschnitt Fig. 13 (a. d. folg. Seite) gibt demnach nur die Ansicht des Haupttheiles. Verfasser gibt sich jedoch der Hoffnung hin, dass mit Hülfe einer kurzen Beschreibung die Totalität des Apparates leicht erkannt werden kann.

Das Glasgefäss B ist durch einen aufschraubbaren Deckel (Messing) C verschlossen und sitzt luftdicht in der Flasche A. Die Glasröhre g, welche mittelst eines Korkes f in der Messingröhre m befestigt ist und bis an die Oberfläche des Trichters a reicht, ist nach oben gebogen wie ∩ und steht in Verbindung mit einem Kolben, in welchem sich der betreffende Niederschlag befindet. Der mit g in Verbindung stehende Kolben hat einen dreifach durchbohrten Kork, durch die eine Oeffnung desselben geht das Rohr g, durch die mittlere eine Trichter-

*) Der Apparat kann von Herrn H. Mahlmann, Chemisches Universitätslaboratorium zu Göttingen, mit dessen Beihülfe er zuerst construirt wurde, bezogen werden.

röhre und durch die dritte ein umgebogenes Glasrohr, welches mit einem Gasentwickelungsapparate verbunden ist. Während die Mündung des Rohres g im Kolben, in welchem sich der zu filtrirende Niederschlag befindet, sowie das Gaszuleitungsrohr über dem Niveau der Flüssigkeit stehen, taucht die Trichterröhre in dieselbe ein. Soll nun der betreffende Niederschlag filtrirt werden, so wird das Röhrenstück c am Hauptapparate mit der Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt, der Hahn c geöffnet und das betreffende indifferente Gas einige Zeit durch den ganzen Apparat geleitet, hierauf die Röhre g bis fast auf den Boden des oben besprochenen Kolbens eingeschoben. Flüssigkeit und Niederschlag sammeln sich auf dem Filter des Trichters a.*) Durch das Trichterrohr des Kolbens kann beständig destillirtes Wasser nachgegossen und somit der Niederschlag vollständig ausgewaschen werden. Das Filtrat und Waschwasser kann von Zeit zu Zeit durch den Hahn i abgelassen werden. Handelt es sich um Niederschläge, welche leicht durch das Filter hindurchgehen, so wird der Niederschlag durch Oeffnen des Hahnes d, während e verschlossen ist, auf das Filter gebracht, hierauf d geschlossen, der Apparat ausser Verbindung mit der Wasserluftpumpe gesetzt und der Hahn e geöffnet. Ebenso leistet der Hahn d gute Dienste, um schleimige Niederschläge vollständig auf das Filter zu bringen. Ist die Operation beendet, so wird der Kork k herausgenommen und durch einen anderen luftdicht schliessenden ersetzt, das Gefäss B von A getrennt, das trichterförmige Ende durch einen Kork verschlossen und die Röhre g in kurzer Entfernung vom Korke f abgeschmolzen. Das so nun vollständig luftdicht abgeschlossene Gefäss B wird in einem geräumigen Trockenkasten in der Art untergebracht,

Fig. 13.



*) Es ist selbstverständlich, dass wenn der Trichter mit Flüssigkeit angefüllt ist, die Röhre emporgezogen werden muss.

dass die Messingröhre m durch die für die Aufnahme des Thermometers bestimmte Oeffnung geschoben und durch Korkringe etc. befestigt wird. Wird nun der Kork f durch einen anderen mit Thermometerröhre, sowie Ab- und Zuleitungsrohr für ein indifferentes trockenes Gas versehenen ersetzt, so kann der Niederschlag ohne jede Berührung mit atmosphärischer Luft getrocknet werden.

Zulkowsky's Azotometer.

Modificirt von

A. Gawalovski.

Mit Zugrundelegung des von Knop acceptirten, später auch von Wagner beibehaltenen Principes der communicirenden Röhren*) hatte Zulkowsky einen Azotometer construirt**), welcher in Folge seiner compendiös-constructiven Anordnung verdienter Maassen beifällig aufgenommen wurde und vielfach Eingang fand. Ursprünglich nur für die Dumas'sche Stickstoffbestimmungsmethode bestimmt, eignet sich der Zulkowsky'sche Azotometer aber auch für Messung des Stickoxydgases bei der Salpetersäurebestimmungsmethode von Schlösing-Schulze. Wie bekannt, wird nach der Schulze'schen Methode das aus salpetersäurehaltigen Untersuchungsobjecten durch Desoxydation gewonnene Stickoxydgas in einer Gasmessröhre über Natron- oder Kalilauge aufgefangen.***) Statt der Gasmessröhre eignet sich der Zulkowsky'sche Azotometer sehr gut, nur machen sich zwei Uebelstände in höchst unangenehmer Weise bemerkbar, und zwar 1) die heftige Erschütterung des Messrohres A, wodurch oft Absprünge des Glasstutzens C erfolgen, 2) die etwas langwierige Füllmethode von A, indem das Messrohr jedesmal vor dem Gebrauche wiederholt gesenkt werden muss etc.

Ich verweise im Uebrigen auf die oben citirte Originalabhandlung Zulkowsky's.

Diese Mängel des sonst vorzüglich functionirenden Apparates lassen sich durch nachstehend beschriebene Anordnung leicht und gründlich umgehen.

*) Siehe diese Zeitschrift **13**, 389 und Tafel V (1874).

) Siehe Ann. d. Chemie **182, 296 und diese Zeitschrift **17**, 224 u. Taf. III Fig. 7 u. 8 (1878).

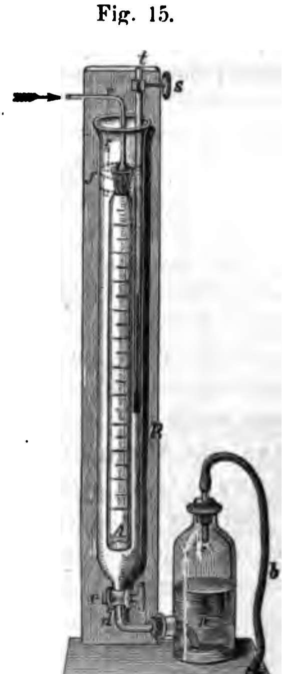
***) Siehe Kubel-Tiemann: Untersuchung des Wassers und R. Fresenius, quantit. Analyse. VI. Aufl., II. Bd., p. 154.

A und B (Fig. 14) sind bei h als einheitliches Schenkelrohr verbunden. Die Füllung von A und B erfolgt durch Lufteinblasen in w, ähnlich wie bei Scheibler's Calcimeter.*)

Fig. 14.



Fig. 15.



B ist von w durch e abgesperrt. Der Luftabtrieb aus A wird durch l ermöglicht. Das Thermometer t kann mittelst des Mikroretortenhalters S beliebig tief in B gesenkt werden. Der Gaseintritt (N oder $N\Theta_2$) erfolgt durch i, f, c.

Als Absorptionsflüssigkeit schlage ich Saccharosate des Kalis, Natrons oder Kalkes vor,**) welche in jeder Hinsicht, sowohl in Betreff der Glasgeräthe und Gummischläuche, als auch betreffs der Hände des Experimentators milder wirken, als kaustische Laugen.

Zusatz von etwas Salicylsäure, — wodurch Doppelverbindungen von Alkalisalicylat und Alkalisaccharosat (Gunning) entstehen, — ermöglicht die wiederholte Verwendung der Absorptionsflüssigkeit. Als Ver-

*) Siehe diese Zeitschrift **18**, 244 und Tafel III Fig. 1.

) Siehe Gunning's Abhandlung in Wagner's Jahresber. **1878, p. 825.

schlussvorrichtungen empfehle ich Geissler'sche Glashähne; um deren Festsitzen zu hindern, reibe man ihren Conus mit Hartvaseline ein.

Vortheilhaft hat sich die Anbringung eines Kühlrohres zwischen dem Gasentwicklungsapparat und der Röhre i erwiesen.

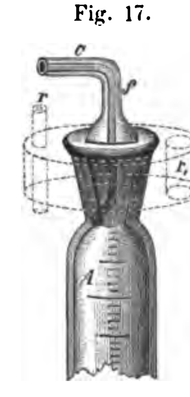
Unter keiner Bedingung fülle man die Absorptionsflüssigkeit durch die Röhre B ein, da der unvermeidliche Schaum eine genaue Ablesung längere Zeit hindert. Dazu ist das Gefäss w da.

Zwischen w und b kann man noch allenfalls ein Kohlensäureabsorptionsröhrchen einschalten um die Absorptionsflüssigkeit länger wirksam zu erhalten.

Bereits im Jahre 1879 habe ich anlässlich einer vorgenommenen Reconstruction des Scheibler'schen Calcimeters*), einen Vorschlag publicirt, wonach ich das Gasmessrohr in das Füllrohr setze und demgemäss die Niveaueinstellung erleichtere. Dies Princip lässt sich auch hier sehr gut anwenden. Fig. 15 veranschaulicht die Anordnung. Das Messrohr ist oben mit einem von mir construirten Centralhahn, f geschlossen. Derselbe wirkt entweder in Folge von Seitenzuleitung (Fig. 16), oder von centraler Wirbelzuleitung (Fig. 17).

Fig. 16.

Fig. 17.



In beiden Fällen wird die Stabilität des Messrohres A durch Fixirung in dem Rohre B, und zwar im ersteren Falle durch angelöthete Glasstäbe, in letzterem Falle mittelst eines aus zwei Hälften bestehenden Stöpsels, welcher bei r und r_1 Communicationsöffnungen hat, vermittelt. r_1 dient gleichzeitig zum Passiren des Thermometers.

Alles Andere ist aus der Zeichnung ersichtlich.

Die Herren Fischer & Röwer in Stützerbach liefern diese Apparate, sowie auch das modificirte Calcimeter zu mässigen Preisen.

Brünn, chemisches Laboratorium des Verfassers.

---

*) Diese Zeitschrift 18, 244 und Tafel III, Fig. 1—3.

Erwiderung

von

Richard Kissling.

Der unerfreuliche Zustand der Nothwehr, in welchem ich mich befinde, gebietet mir, noch einmal das Wort zu ergreifen, um die im vorletzten Hefte dieser Zeitschrift*) publicirte Beweisführung Skalweit's näher zu beleuchten.

In aller Kürze recapitulirend bemerke ich, dass ich Herrn Skalweit der leichtfertigen Aufstellung falscher Behauptungen wider besseres Wissen geziehen habe für den Fall, dass es ihm nicht gelänge 1) den exacten Nachweis zu liefern, dass der von mir in dieser Zeitschrift**) veröffentlichten Methode der Nicotinbestimmung im Wesentlichen ein »seit mehreren Jahren in den Handelslaboratorien gebräuchliches, altes Verfahren« zu Grunde liege; 2) einen einzigen in der betreffenden Abhandlung***) vorkommenden Ausdruck zu nennen, welcher »in wissenschaftlichen Blättern durchaus nicht als gute Sitte« gilt.

Was zunächst den ersten Punkt betrifft, so hat Skalweit zwei von Dr. R. F., respective von Dr. D. unterzeichnete Analysenprotokolle, in welchen die wesentlichsten Theile meiner Methode kurz angegeben sind, als Hauptbeweisstücke in's Gefecht geführt. Diese Beweisstücke sind aber werthlos, denn ich selbst habe dem einen der betreffenden Herren (dem mir befreundeten Dr. R. Friedrich, derzeit Assistent am Würzburger Universitätslaboratorium, jetzt Theilhaber der Firma Dr. R. Friedrich & Co. in Erfenschlag bei Chemnitz) meine damals schon ausgearbeitete, erst später publicirte Methode mitgetheilt. Bezüglich des anderen (Herrn Dr. M. Donath †) muss ich mich leider darauf

*) **23**, 376.
) **21, 76 ff.
***) Diese Zeitschrift **22**, 199—214.
†) Ich habe mich auf alle Weise bemüht einen Herrn Dr. M. Donath ausfindig zu machen oder irgend etwas über ihn in Erfahrung zu bringen, bin aber stets nur zu negativen Resultaten gelangt. Herr Professor Wislicenus in Würzburg (auf meine Anfrage erhielt ich von Herrn Skalweit die Antwort, dass das Donath'sche Analysenprotokoll von Würzburg aus datirt sei) theilt mir gütigst mit, dass in den Jahren, welche hier in Frage kommen (1879, 1880 und 1881) eine Persönlichkeit Namens Donath weder im chem. Universitätslaboratorium gearbeitet habe, noch überhaupt dort immatriculirt gewesen sei. Ebenso haben die Herren Dr. E. List, Vorstand der Versuchsstation, und Professor Fick, Vorstand des physiologischen Laboratoriums, in Würzburg, mir mitgetheilt, dass ihnen ein Dr. M. Donath gänzlich unbekannt sei. Endlich habe ich mich noch an die beiden den Namen Donath führenden Mitglieder der deutschen chemischen Gesellschaft, die Herren Ed. Donath, k. k. Adjunct in Leoben, und Dr. J. Donath, zur Zeit in Paris, gewandt, ohne jedoch irgend etwas über einen Herrn Dr. M. Donath in Erfahrung bringen zu können.

beschränken, darauf hinzuweisen, dass beide Analysenprotokolle von Würzburg aus datirt sind und dass dieselben nach Skalweit's eigener Angabe hinsichtlich der Beschreibung des Untersuchungsverfahrens fast gleichlautend abgefasst sind. Es ist daher wohl keine gewagte Annahme, dass Herr Dr. M. Donath aus der nämlichen Quelle geschöpft habe wie Herr Dr. Friedrich.

Ich stehe nun natürlich nicht an, bezüglich dieses ersten Punktes den Ausdruck »wider besseres Wissen« als nicht zutreffend zu erklären, halte aber das Beiwort »leichtfertig« ganz und voll aufrecht, denn es ist in der That ein leichtfertiges Verfahren, Jemandem den schwerwiegenden Vorwurf zu machen, dass er eine alte, längst bekannte Methode für die seinige ausgegeben habe, und dann keine weiteren Beweise beibringen zu können, als jene beiden Analysenprotokolle und die vage Angabe, dass das Verfahren in einem Fabrikslaboratorium angewandt worden sei.

Was den zweiten Punkt anlangt, so begnüge ich mich damit, zu constatiren, dass Skalweit den geforderten Nachweis dadurch zu erbringen sucht, dass er irgend eine andere meiner Publicationen vorschiebt, diejenige aber, auf welche es allein ankommt, ganz aus dem Spiele lässt. Ein solches Verfahren richtet sich selbst und bedarf weiter keines Commentars.

Was endlich die sachlichen Ausführungen Skalweit's betrifft, so lassen dieselben die Resultate meiner letzten, eben der in Rede stehenden, Arbeit völlig unberücksichtigt; weshalb? — das ist mir einstweilen unverständlich.

Ich halte hiermit die unerquickliche Angelegenheit für erledigt und werde auf weitere Aeusserungen Skalweit's nur noch im äussersten Nothfalle antworten, zumal die Art und Weise seiner Streitführung eine Fortsetzung der Discussion wenig rathsam erscheinen lässt.

Anmerkung der Redaction.

Herr Dr. Kissling hat uns die betreffenden Schriftstücke der Herren Dr. Skalweit, Dr. R. Friedrich, Professor Dr. J. Wislicenus, Dr. Ed. List, Professor Dr. Fick und Ed. Donath vorgelegt.

Mit vorstehender Erwiderung des Herrn Dr. Kissling betrachten wir die Discussion über den fraglichen Gegenstand in dieser Zeitschrift als erledigt.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber Portlandcement und über den Nachweis von fremden Zusätzen zu demselben.

Von

R. Fresenius und **W. Fresenius.**

Die folgenden Auseinandersetzungen haben den Zweck, unseren Standpunkt bezüglich der ganzen Cementmischfrage und speciell der in unserer ersten Abhandlung *) mitgetheilten Methode zur Entdeckung fremder Körper im Portlandcement darzulegen.

Veranlasst werden wir zu diesen Erklärungen durch verschiedene an uns gerichtete Anfragen aus dem Kreis der Cementinteressenten und insbesondere durch einen Brief des Herrn Dr. W. Michaelis in Berlin. Derselbe fragt uns darin, ob wir noch stricte an der Gültigkeit der von uns aufgestellten Grenzwerthe festhielten und weist sodann darauf hin, dass die verschiedenen Cementarten ausserordentlich in ihrer Zusammensetzung schwankten, so dass wohl anzunehmen sei, dass die von uns zur Erkennung der Reinheit benutzten Eigenschaften stärker differirten, als wir es gefunden haben.

Weiterhin heisst es in dem Schreiben, dass zwar eigentlich Portlandcement eine gesinterte Schmelzmasse sein solle, dass sich aber im Handel kein einziger Cement finde, der dieser Anforderung entspräche, dass vielmehr durchschnittlich im käuflichen Cement 5—20 % Schwachbrand, wo von Sinterung keine Spur, 2—4 % Cokeasche, 1—2 % Gyps, 5—20 % werthloser, zerfallener überbrannter Cement vorhanden seien.

Herr Dr. Michaelis wendet sich sodann gegen den von uns gebrauchten Ausdruck »Verfälschungen«, indem er darauf hinweist, dass die Zusatzmittel in vielen Fällen Verbesserungsmittel seien, und ersucht uns schliesslich, unserer ersten Mittheilung recht bald Erläuterungen und Beschränkungen folgen zu lassen.

Wir glauben dieser Aufforderung nicht besser Folge leisten zu können, als indem wir die Beantwortung des Briefes der Oeffentlichkeit

*) Diese Zeitschrift **23**, 175.

übergeben, und hoffen durch unsere Erläuterungen (Beschränkungen haben wir unserer Methode bis jetzt nicht zuzufügen) einen Beitrag zur Klärung der Frage ganz im Allgemeinen zu liefern.

Es handelt sich für uns als Chemiker und hier insbesondere als analytische Chemiker im vorliegenden Falle um zwei Punkte: 1) Welchen Zweck und welche Berechtigung hat überhaupt eine Methode von der Art wie die von uns ausgearbeitete? und 2) Inwieweit sind die von uns aufgestellten Grenzwerthe als zutreffend und allgemein gültig zu bezeichnen?

Der Zweck unserer Arbeit war Methoden aufzufinden, um zu entscheiden, ob ein vorliegender Portlandcement rein oder mit fremden Stoffen vermischt ist, und es ist deshalb, wenn wir dieser Frage näher treten wollen, zunächst der Begriff Portlandcement zu erörtern.

Darüber sind wohl keinerlei Meinungsverschiedenheiten vorhanden, dass der Name Portlandcement eigentlich nur das bis zur Mehlfeinheit zerkleinerte Product bezeichnet, welches durch Brennen einer im Wesentlichen aus Kalk und Thon in bestimmten Verhältnissen bestehenden innigen Mischung bis zur Sinterung erhalten wird.

Wenn man dem auf diese Weise hergestellten Portlandcemente andere Stoffe zumischt, so ist es nach unserer Ansicht — ganz abgesehen von der Wirkung, welche das Zumischmittel ausübt — nicht statthaft, die entstandene Mischung ebenfalls schlechthin mit dem Namen Portlandcement zu belegen.*)

Der Grund, warum eine solche fremde Substanz überhaupt zugesetzt wird, kann ein zweifacher sein. Entweder ist der fremde Körper einfach ein billiges Vermehrungsmittel ohne Einfluss auf die Festigkeit etc., welches dann also bewirkt, dass die Mischung in weniger hohem Maasse die schätzbaren Eigenschaften des Cementes besitzt als der reine Cement; oder der zugemischte Körper ist von solcher Art, dass durch denselben eine Erhöhung der Festigkeit nach dem Erhärten bewirkt, also der Cement verbessert wird.

Im ersten Falle liegt unzweifelhaft eine Verfälschung vor und man kann es nur als berechtigt bezeichnen, wenn die nicht mischenden Fabrikanten verlangen, dass ein solches Gemisch entweder überhaupt

*) Wir sehen hier von Zusätzen kleiner Mengen (bis etwa 2%) fremder Körper wie z. B. Gyps ab, über deren Zulässigkeit (resp. Nothwendigkeit in gewissen Fällen) keine Zweifel bestehen.

nicht, oder doch jedenfalls nicht unter dem Namen Portlandcement verkauft werde.

Auch im zweiten Falle, in welchem der zugesetzte Körper eine Verbesserung bewirkt, müssen wir uns von unparteiischem Standpunkte aus entschieden dagegen aussprechen, dass die wesentliche Mengen fremder Körper enthaltende Mischung Portlandcement genannt wird.

Die betreffende Mischung wird ja ein genau eben so berechtigtes hydraulisches Bindemittel sein, wie der Portlandcement; sie ist aber deswegen doch noch nicht mit demselben identisch, so wenig wie es die ja auch viel gebrauchten Roman- oder Puzzolan-Cemente sind.

Es liegt überdies im Interesse aller Parteien eine unterscheidende Nomenclatur einzuführen.

Ist nämlich das entstandene Gemisch wirklich besser als Portlandcement, so muss doch dem Verkäufer daran gelegen sein, dass seine gute Waare nicht mit dem schlechteren unvermischten Portlandcement verwechselt werde, und er muss sie dagegen durch einen besonderen Namen schützen.

Von Seiten der Fabrikanten, welche nicht mischen, wird geltend gemacht, dass die Verbesserung noch keineswegs bewiesen sei (auf diesen Punkt werden wir gleich zurückkommen) und dass, auch selbst wenn es Körper gibt, die beim Zumischen den Cement verbessern, diese nicht allgemein bekannt sind, sondern geheim gehalten werden. Man ist deshalb gar nicht in der Lage, etwa nur die Zumischung der verbessernden Körper zu erlauben, die der anderen indifferenten zu verbieten. Es läge somit die Gefahr vor, dass wenn man für die mit einem Verbesserungsmittel gemischten Cemente den Namen Portlandcement beibehalten wollte, keine Grenze gezogen werden könnte zwischen den Mischungen, welchen dieser Name noch zukäme und den wirklich verfälschten Cementen, die nicht als Portlandcement bezeichnet werden dürften. Es würde dann der ganze Begriff Portlandcement so sehr verändert werden, dass sich gar nichts Bestimmtes mehr darunter verstehen liesse. Deshalb verlangen die nicht mischenden Fabrikanten den Namen Portlandcement für ihr Product allein.

Ob es überhaupt praktisch verwendbare Substanzen gibt, welche beim Zumischen eine Verbesserung des Cementes bewirken, und welche dies eventuell sind, darüber sind bekanntlich die Meinungen noch im höchsten Maasse getheilt. Diese Frage ist eine rein mechanische und

kann auch nur durch mechanische Prüfungen entschieden werden. Sie liegt uns persönlich deshalb gänzlich fern.

Aus dem Grunde aber, dass zur Zeit diese Frage noch nicht definitiv entschieden ist, hat nach unserer Meinung auch das Publicum das Recht zu verlangen, dass es wisse, was es kauft. Wer davon überzeugt ist, dass ein vermischter Cement besser ist, muss auch in der Lage sein, dieses Product zu kaufen; und wer durch die bis jetzt vorliegenden Versuche diese Ueberzeugung noch nicht gewinnen kann, der hat das Recht zu verlangen, dass er, wenn er ihn fordert, auch wirklich Portlandcement, dessen Wirkungen bekannt sind, bekommt und nicht eine Mischung, deren Eigenschaften ihm unbekannt sind.

Schliesslich muss man auch vom Standpunkte der Wissenschaft eine verschiedene Benennung für wünschenswerth halten; denn es kann ja doch nur dann ein richtiges, auf praktische Erfahrung begründetes Urtheil über den Werth des vermischten (eventuell verbesserten) Cementes gegenüber dem unvermischten gewonnen werden, wenn die beiden verschiedenen Materialien mit Bewusstsein zu Bauzwecken angewandt werden.

Um nun eine Durchführung der nach den genannten Gründen in allen Fällen berechtigten Forderung nach einer unterscheidenden Bezeichnung zu ermöglichen, haben wir uns auf Ansuchen des Vorstandes des Vereins deutscher Cementfabrikanten mit dem Nachweis fremder Körper im Portlandcement beschäftigt und als Resultat unserer Arbeit die in unserer ersten Abhandlung*) mitgetheilte Methode und die dabei geltenden Grenzwerthe aufgestellt.

Wie aus dem bisher Erörterten hervorgeht, kann diese Methode nur einen Werth haben bei solchen Mischungen, die als Portlandcement ausgegeben werden, denn wenn bereits die Zumischung fremder Körper zugegeben, oder gar als Vortheil hervorgehoben ist, hat ja selbstverständlich die Constatirung dieser Thatsache keinen Zweck.

Aus diesem Grunde ist auch die Methode wesentlich gegen die wirklichen Verfälschungen gerichtet, da es ja, wie oben ausgeführt, bei Verbesserungen im allseitigen Interesse liegt, die verbesserten Producte nicht Portlandcement zu nennen.

Die Frage, welche wir uns bei unserer Arbeit stellten, lautete: Wie kann entschieden werden, ob eine als Portlandcement bezeichnete Sub-

*) Diese Zeitschrift 23, 175.

stanz ein unvermischter Cement von dem Charakter der uns übergebenen 12 reinen Sorten ist, oder ob ihm fremde Stoffe zugemischt sind?*)

Eine Verantwortung dafür, dass die 12 Sorten rein waren und einen richtigen Durchschnitt der verschiedenen Arten von Portlandcement darstellen, können wir nicht übernehmen, sondern wir müssen dieselbe, wie wir auch in unserer ersten Abhandlung ausdrücklich hervorhoben, dem Vorstand des Vereins deutscher Cementfabrikanten überlassen.

So wenig wir aber diese Verantwortung tragen können, so wenig Grund haben wir bis jetzt anzunehmen, dass die 12 Sorten nicht als ausreichende Repräsentanten der Portlandcemente zu betrachten sind.

Was die in dem oben angeführten, an uns gerichteten Schreiben des Herrn Dr. Michaelis ausgesprochene Ansicht betrifft, dass kein Cement des Handels nur aus gesintertem Cemente bestehe, sondern daneben 5—20 % Schwachbrand, 5—20 % überbrannten Cement etc. enthalte, so können wir natürlich nicht verbürgen, dass in den 12 untersuchten Proben nur völlig gesinterter Cement vorlag, wir erhielten die Proben als Pulver; aber dass sie derartig waren, wie sie im Handel vorkommen, ist auch schon um deswillen klar, als ja doch der Vorstand des Vereins deutscher Cementfabrikanten, wenn er etwas anderes zur Aufstellung von Grenzwerthen einlieferte, als aus den Fabriken seiner Mitglieder hervorgeht, seine eigenen Fabrikate als etwas anderes wie Portlandcement charakterisirt haben würde.

Die 12 uns übergebenen Cementsorten stellen demnach jedenfalls einen Durchschnitt von dem dar, was der Vorstand des deutschen Cementfabrikantenvereins als verkäuflichen Cement bezeichnet wissen will und unsere Methode ist darauf gerichtet Zusätze zu diesem verkäuflichen Cement nachzuweisen, Zusätze, die also (falls wirklich jeder Handelscement die in dem erwähnten Briefe angebenen Bestandtheile enthält) noch über das Maass des unter allen Umständen vorhandenen hinausgehen.

---

*) Es war zunächst nur der Fall angenommen, dass es sich entweder um einen reinen, oder vermischten Portlandcement von dem Charakter der 12 uns übergebenen Sorten handele. Dass auch cementartige Producte vorkommen können, die ohne nachträgliche Zumischung zu enthalten, doch ein anderes Verhalten wie die 12 Portlandcemente zeigen, ist deshalb noch keineswegs ausgeschlossen. Es kommt nur darauf an, ob derartige Stoffe auch noch den Namen Portlandcement verdienen. Hierauf kommen wir gleich unten zu sprechen.

Um schliesslich darauf zu kommen, ob wir an den aufgestellten Grenzwerthen festhalten, so bemerken wir, dass wir bis jetzt keinen Grund haben, von denselben abzugehen. Es würde dies erst dann eintreten, wenn sich ein Portlandcement fände, welcher ein Verhalten zeigte, das nicht in den Rahmen der Grenzwerthe fällt, und welcher doch von den verschiedenen Parteien als unzweifelhafter Portlandcement bezeichnet würde.

Diese letzte Bedingung bildet, wie wir wohl wissen, eine grosse Schwierigkeit, denn so sicher gewisse Cemente allseitig als Portlandcemente bezeichnet werden und so sicher andere cementartige Producte existiren, die bestimmt kein Portlandcement sind*), so ist doch bei den zwischen diesen beiden Extremen liegenden Producten die Grenze nur sehr schwer zu ziehen.

Trotzdem wäre zur Klärung der ganzen Sachlage eine Einigung der Cementfabrikanten, oder wenigstens einer möglichst grossen Anzahl derselben, darüber, was unter Portlandcement zu verstehen ist, in hohem Grade wünschenswerth. Es würde sich dann, wenn ein genau präcisirter Begriff vorläge, eine Revision unserer Grenzwerthe empfehlen. Bis dahin müssen wir an unseren Zahlen festhalten, eventuell mit der Beschränkung, dass sie sich auf Portlandcement im Sinne des Vorstandes des Vereins deutscher Cementfabrikanten beziehen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Gasanalyse. Clemens Winkler hat unter dem Titel: »Lehrbuch der technischen Gasanalyse« eine kürzere Zusammenstellung der hauptsächlichsten und wichtigsten gasanalytischen Methoden herausgegeben.**) Im Gegensatze zu der früher von demselben Verfasser veröffentlichten Anleitung

*) Dieselben fallen jedenfalls zum Theil nicht in die von uns aufgestellten Grenzen, sondern zeigen ein Verhalten wie eine Mischung eines Portlandcementes (vom Charakter der 12 Sorten) mit einer fremden Substanz.

**) Erschienen in Freiberg bei J. G. Engelhardt (M. Isensee) 1885.

zur chemischen Untersuchung der Industriegase ist das vorliegende Werkchen hauptsächlich zur Einführung in das Gebiet bestimmt.

Es bietet aber in dieser Auswahl doch einen vollständigen Ueberblick und gibt die Gewähr, dass es nur von dem Verfasser selbst Erprobtes enthält, so dass es jedem, der sich mit diesem Gegenstande beschäftigt, willkommen sein wird.

Als Aussenflüssigkeit bei der Dialyse, speciell von organischen Körpern, wie Eiweisssubstanzen etc. bedient sich Heinrich Struve*) mit gutem Erfolge des Chloroformwassers, d. h. eines mit Chloroform im Ueberschuss geschüttelten und dann durch Absitzen und Abgiessen geklärten Wassers. Dasselbe hat ausserordentlich starke antiseptische Eigenschaften**) und ermöglicht deshalb ein viel längeres Benutzen der äusseren Flüssigkeit, die dabei dann auch viel concentrirter wird, und ein Aufbewahren der einzelnen Dialysate, so dass man dieselben gemeinsam weiter verarbeiten kann. Bei dem früher stets als Aussenflüssigkeit benutzten Wasser musste man bei so leicht zersetzlichen (respective faulenden etc.) Substanzen, wie die Eiweisskörper, darauf bedacht sein, den Versuch bei möglichst niederer Temperatur und in kurzer Zeit auszuführen. Dieser letztere Umstand bedingte ein möglichst häufiges Wechseln der Aussenflüssigkeit, die dann natürlich immer nur sehr verdünnt blieb.

Auch der Aether lässt sich sehr gut zu dialytischen Versuchen mit thierischen und pflanzlichen Körpern benutzen. Derselbe verdrängt das Wasser, respective mit demselben viele darin gelöste Substanzen, aus dem Inneren des Dialysators und es scheidet sich in Folge dessen auf dem Boden des äusseren Gefässes eine besondere Flüssigkeitsschicht unter dem Aether ab und kann von demselben leicht getrennt und für sich untersucht werden. Auch der äussere Aether kann gewisse Körper in Lösung enthalten, die eben in ätherischer Lösung diffundirt sind.

Als Membran räth Struve stets thierische Blase oder Darm anzuwenden, weil das sonst vielfach vorgeschlagene Pergamentpapier niemals hinreichend gleichmässig sei und deshalb stets nur kleinere Stellen desselben wirklich dicht seien. Die Blasen oder Därme werden zunächst in Wasser eingeweicht, dann so viel als möglich mechanisch von Fett-

*) Journal f. prakt. Chemie [N. F.] **27**, 231.

**) Es eignet sich deshalb, wie der Verfasser an einigen Beispielen erörtert, ganz ausgezeichnet zur Aufbewahrung von thierischen und pflanzlichen Präparaten zu histologischen Untersuchungen.

theilchen befreit und schliesslich noch verschiedene Male mit Aether behandelt. Die so zum Gebrauche fertigen Blasen können nun unter Aether (selbst jahrelang) aufbewahrt werden.

Bei Versuchen mit den genannten Aussenflüssigkeiten verfuhr der Verfasser immer so, dass die zu untersuchenden Körper, eventuell mit Wasser zusammen, in eine Blase gebracht, diese letztere mit einem weissen Seidenfaden zugebunden und in ein Stöpselglas mit Chloroformwasser respective Aether eingehängt wurde. Wenn die Gläser geschlossen gehalten werden, so kann eine Verdunstung nicht oder fast nicht eintreten. Ueber die mit diesen Methoden erhaltenen Resultate wird eventuell an anderen Stellen dieser Zeitschrift referirt werden.

Zur raschen Entfernung von Luft aus Kochgefässen zu analytischen Zwecken ist im chemisch-technischen Centralanzeiger*) unter Chiffre X ein Verfahren angegeben, welches sich in entsprechender Modification leicht in verschiedenen Fällen wird anwenden lassen. Im Original ist speciell der Fall beschrieben, welcher bei der Salpetersäurebestimmung nach dem Schlösing'schen Princip in der Grandeau'schen Modification vorliegt.**)

Der bekannte Apparat ist nur in der Beziehung modificirt, dass das Gasableitungsrohr im Stopfen verschiebbar ist und bis auf den Boden des Entwicklungskölbchens niedergedrückt werden kann. Am Anfang wird es so weit heraufgezogen, dass es überhaupt nicht mehr in den Hals des Kölbchens hineinragt und nun wird dieses durch das Trichterrohr vollständig mit ausgekochter, verdünnter, etwa zweiprocentiger Salzsäure angefüllt.***) Sodann schiebt man das Gasableitungsrohr ganz herunter und lässt durch das Trichterrohr einige Cubikcentimeter einer concentrirten, ausgekochten Sodalösung einfliessen. Die beim Mischen der Flüssigkeiten entstehende Kohlensäure treibt nun die Flüssigkeit aus dem Kölbchen aus und das Gasableitungsrohr wirkt, einmal gefüllt, dabei als Heber, der so lange läuft, bis die Kohlensäure nicht mehr unter genügendem Druck steht. Tritt dies ein, so lässt man noch etwas Sodalösung zufliessen und kommt so in kurzer Zeit dahin, dass alle Flüssigkeit verdrängt und der Kolben nur mit Kohlensäure gefüllt ist. In dem hier beschriebenen Falle lässt man nun durch das Trichterrohr

*) Chemisch-technischer Centralanzeiger **2**, 557.

) Vergl. diese Zeitschrift **23, 559.

***) Durch geeignetes Schütteln und Neigen werden die letzten Luftbläschen zum Entweichen durch das Gasableitungsrohr gebracht.

concentrirte Salzsäure und Eisenchlorür einfliessen und zieht im selben Augenblick das Gasableitungsrohr so hoch hinauf, dass keine Flüssigkeit mehr durch dasselbe weggeführt werden kann.*)

Zur Beschleunigung der Ausfällung des Chlorsilbers empfiehlt Whittel**) der Flüssigkeit einige Tropfen Chloroform zuzufügen, wodurch ein sofortiges Absetzen des Niederschlages bewirkt werden soll. Der Einfluss des Chloroforms ist ein rein mechanischer. Derselbe kann sich also auch bei anderen Niederschlägen geltend machen.***)

Der Eintheilung des Baumé'schen Aräometers hat die Association of Manufacturing Chemists†) in Nordamerika beschlossen, die Formel $n = 145 - \frac{145}{a}$ zu Grunde zu legen, worin n den Baumé'schen Grad und a das specifische Gewicht bedeutet. Es ergibt dies für 66° Baumé, was dem Schwefelsäuremonohydrat entsprechen soll, ein specifisches Gewicht von 1,835.

Es ist diese halbofficielle Anerkennung wieder eines neuen Verhältnisses zwischen specifischem Gewicht und Graden Baumé um so mehr zu bedauern, als dadurch die bestehende Verwirrung zwar vielleicht local beseitigt, im grossen und ganzen aber nur verstärkt wird. Zudem ist nach den neuesten und besten Bestimmungen das specifische Gewicht des Schwefelsäurehydrates 1,842 und erfordert das von Lunge††) angegebene Verhältniss $n = 144{,}3 - \frac{144{,}3}{a}$ (oder das ziemlich ähnliche, dem sogenannten holländischen Aräometer zu Grunde liegende $n = 144 - \frac{144}{a}$) um dem Grade 66 der Baumé'schen Scala zu entsprechen. Vergl. hierzu meine früheren Referate (diese Zeitschrift **19**, 183 und **20**, 256).

---

*) Das hier verwandte Princip der Entwickelung reiner Kohlensäure aus zwei ausgekochten Lösungen ist jedenfalls ein sehr rationelles; leider ist es nicht ganz einfach einen Apparat zu construiren, der bei Anwendung zweier Flüssigkeiten eine Regulirung des Gasstromes ermöglicht. W. F.

) Chemiker-Zeitung **7, 559.

***) So benutzten schon vor längerer Zeit R. Arendt und W. Knop (Chem. Centralbl. [N. F.] **2**, 178) das Chloroform um den Niederschlag, der in einer Phosphorsäurelösung durch essigsaures Uranoxydammoniak entsteht, rascher zum Absetzen zu bringen.

†) Americ. Chem. Review **2**, 109. — Chemiker-Zeitung **7**, 653.

††) Lunge, Handbuch der Soda-Industrie Band 1, p. 14.

Nickelapparate zum Laboratoriumsgebrauch sind in neuerer Zeit verschiedentlich in Vorschlag gebracht worden. Dieselben scheinen wegen der grossen Widerstandsfähigkeit des Nickels für viele Zwecke besonders geeignet.

M. Mermet*) empfiehlt Tiegel aus Nickel an Stelle der Silbertiegel zum Schmelzen von Aetzalkalien. Dieselben werden zwar etwas angegriffen,**) doch haben sie vor den Silbertiegeln, auf die ja schmelzende Alkalien doch immerhin gleichfalls einwirken, den grossen Vorzug, dass sie erheblich weniger leicht schmelzen.

Nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen kann ich ebenfalls namentlich für Schmelzen mit Aetzalkalien z. B. zur Trennung der Metalle der sechsten Gruppe nach der Rose'schen Methode etc. die Nickeltiegel bestens empfehlen, da sie namentlich eine viel höhere Temperatur anzuwenden gestatten als Silbertiegel.

Auch andere Nickelgeräthe, so namentlich Tiegelzangen, haben sich im hiesigen Laboratorium sehr gut bewährt. W. F.

Ueber Alkalien widerstehende Gefässe***) hat Dittmar†) ausführliche Studien gemacht, deren wesentlichste Resultate folgende sind.

Gegen kaustische Alkalilaugen ist wenigstens bis zu gewissen Concentrationen Nickel vollkommen beständig und hat die Annehmlichkeit, härter als Silber zu sein (so dass es viel weniger leicht durch äussere Einflüsse deformirt wird) und die Wärme nicht ganz so gut zu leiten, so dass man eine Nickelschale, die zur Hälfte mit kochender Alkalilauge gefüllt ist, doch am oberen Rande angreifen kann. Der Verfasser benutzte z. B. solche Nickelgefässe zur Trennung von Thonerde und Eisenoxyd. Die einzige Unannehmlichkeit dabei ist, dass man etwa sich festsetzende Spuren von Eisenoxyd nur auf mechanischem Wege entfernen kann, da bei Anwendung von Säure immer auch etwas Nickel gelöst wird.

Der Verfasser stellte besondere Versuche darüber an, bis zu welcher Concentration kochende Alkalilaugen noch ohne angreifende Wirkung auf Nickelgefässe sind. Er fand, dass die Grenze bei einer etwa 60 procentigen Lösung von Alkalihydrat liegt.

---

*) Chron. Industr.; durch Chem. News **48**, 100.

**) Vergl. den folgenden Artikel.

***) Vergl. auch den vorigen Artikel.

†) Journal of the society of chemical industry May 1884; vom Verfasser eingesandt.

Bezüglich der Einwirkung schmelzender (bei gewöhnlicher Temperatur fester) Alkalien kam Dittmar zu dem merkwürdigen Resultate, dass ebensowohl Nickel, wie auch Silber*), Platin und eine Legirung von Nickel, Silber und Gold von schmelzendem Kalihydrat, Natronhydrat oder Barythydrat selbst bei Rothgluth nicht angegriffen werden, sobald die Luft abgeschlossen ist, dass dagegen bei Zutritt der Luft eine mehr oder minder starke Einwirkung eintritt.

Der Verfasser glaubt die Erklärung darin suchen zu sollen, dass sich Hyperoxyd bildet und dieses die Metalle angreift. Bei Abschluss der Luft durch Einleiten eines Wasserstoffstromes konnte Dittmar dagegen z. B. Feldspath durch Schmelzen mit Barythydrat in einem Platintiegel vollkommen aufschliessen, so dass alle Bestandtheile, auch die Alkalien, bestimmt werden konnten, ohne dass sich der Tiegel im mindesten angegriffen zeigte.

Der Verfasser führte schliesslich noch eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Lithion und Lithiumverbindungen auf Platin aus, auf welche ich hier nur hinweisen kann und deren allgemeines Resultat war, dass auch das Lithion Platin bei Luftabschluss nicht, bei Luftzutritt dagegen ziemlich heftig angreift.

Einen Apparat zum Auffangen und Messen von Gasen, speciell von Stickstoff bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode hat M. Jlinski**) angegeben.

Die Anordnung des Apparates, der aus den in jedem Laboratorium vorhandenen Gegenständen leicht zusammengestellt werden kann, ist durch Fig. 18 veranschaulicht.

A ist eine etwa $^1/_2$ *l* fassende Flasche, welche zur Hälfte mit Kalilauge gefüllt ist und auch gleichzeitig, wenn der Apparat nicht benutzt wird, zur Aufbewahrung der Lauge dient. In dieselbe ist mittelst eines Korkes (in B von oben gesehen dargestellt) ein mit Glashahn versehenes Messrohr***) eingesetzt. Das durch den Ausschnitt a des Stopfens B eingeführte Gaszuleitungsrohr ist über seiner unteren Biegung etwas bauchig erweitert und enthält unten einen Quecksilbertropfen, der die

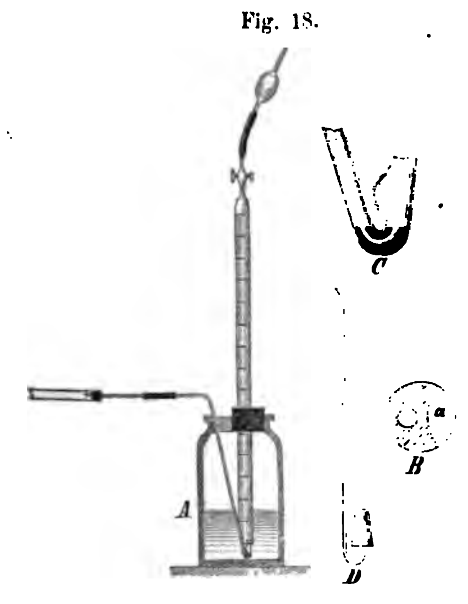
*) welches zwar nicht allzusehr angegriffen wird, aber nach dem Verfasser etwas durchlässig für schmelzendes Alkali ist, respective sich damit bis zu einem gewissen Grade schwammartig vollzusaugen im Stande ist.

) Ber. d. deutsch chem. Gesellsch. zu Berlin **17, 1347.

***) Als solches kann man eventuell eine jede Glashahnbürette benutzen, wenn man das Volumen ihres nicht graduirten Theiles ausmisst.

Kalilauge von dem Gaszuleitungsrohre absperrt. (Siehe C.) Um das Gas zu messen, bringt man das Messrohr in einen Cylinder mit Wasser. Bei dieser Ueberführung verschliesst man das untere Ende des Rohres mittelst des an einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasstabe befestigten Stopfens D.

Fig. 18.



Der Apparat hat, wie man sieht, mancherlei principielle Aehnlichkeiten mit den verschiedenen in letzter Zeit zu gleichem Zwecke angegebenen*) und unterscheidet sich hauptsächlich dadurch von denselben, dass auf ein directes Ablesen über der Lauge verzichtet ist, wodurch die Operation etwas umständlicher wird, was aber den Vortheil bietet, dass der Apparat weniger zerbrechlich ist und dass bei demselben keine Gummischläuche dauernd mit der starken Kalilauge gefüllt sind.

Gelegentlich der Beschreibung dieses Apparates empfiehlt der Verfasser zur Kohlensäureentwicklung im Verbrennungsrohr das auch schon von Anderen vorgeschlagene kohlensaure Manganoxydul zu verwenden, weil dasselbe sehr wenig hygroskopisch ist, einen sehr regelmässigen Kohlensäurestrom liefert und das Fortschreiten der Zersetzung durch die eintretende Braunfärbung erkennen lässt.

Zur Beleuchtung von Halbschattenpolarisationsapparaten bedient sich E. Allary**) statt der durch den Wechsel an Intensität für die Augen ermüdenden Natriumflamme des gewöhnlichen Tageslichtes und bringt die erforderliche gelbe Farbe dadurch hervor, dass er vor dem Polarisator ein gelbes Papier, respective Glas von einer der Spectralfarbe D möglichst nahestehenden Färbung anbringt. Um das äussere Licht abzuhalten, wird der ganze Apparat mit einem schwarzen Tuch

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 454; **20**, 257; **21**, 251.

) Bulletin de la société chimique de Paris **40, 367.

bedeckt, was auch, wie bei den photographischen Apparaten, über den Kopf des Beobachters geht. Die Stellung der Scala wird dann ebenfalls ohne besondere Beleuchtung abgelesen, so dass bei dem Apparate Leuchtgas gar nicht verwandt wird.

Nach dem Verfasser soll man mit Hülfe solcher Apparate für industrielle Zwecke vollkommen hinreichende Resultate erhalten.

Einige kleinere Laboratoriumsapparate, die von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden sind, werden am besten durch die meist kaum der Erklärung bedürftigen Figuren erläutert.

So empfiehlt Edward Hart*) zur fractionirten Destillation den in Fig. 19 abgebildeten Dephlegmatoraufsatz, der um so besser wirkt, je länger der schlangenförmige Theil desselben ist.

Als Destillationsapparat für kleinere Substanzmengen (z. B. bei der Darstellung der Chlorochromsäure zur Nachweisung des Chlors) schlägt derselbe Autor vor, ein Reagensglas umzubiegen (siehe a Fig. 20) und in ein weiteres (b) hineinzuschieben.

Fig. 19. Fig. 20.

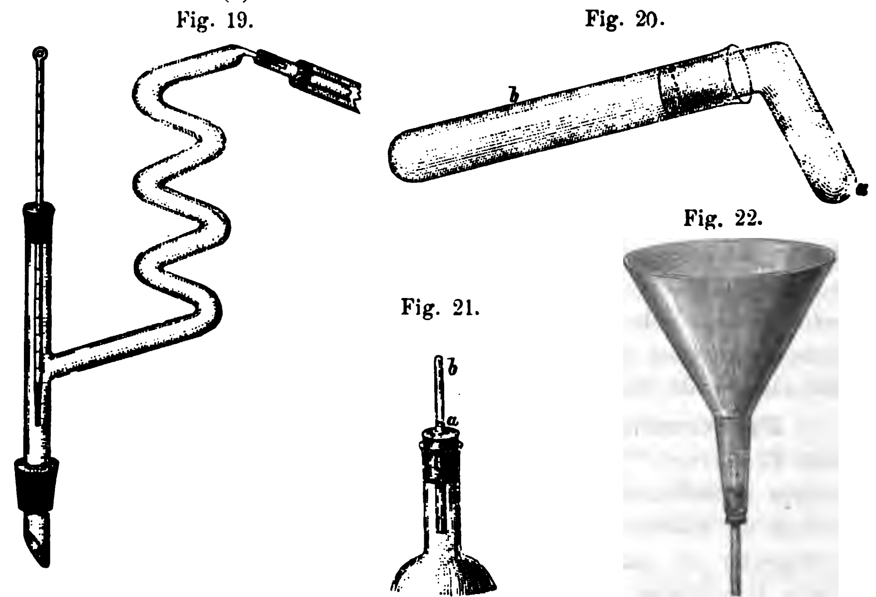


Fig. 21. Fig. 22.

Zum Auflösen von Eisen zu Oxydulsalz benutzt der Verfasser eine mit einfach durchbohrtem Stopfen versehene Flasche. Durch die Bohrung des Stopfens geht ein oben zugeschmolzenes Glasrohr (b Fig. 21), welches

*) American chemical Journal 6, No. 3; vom Verfasser eingesandt.

eine seitliche Oeffnung (a) hat. Während der Auflösung entweichen die Gase durch letzteres. Sobald alles Eisen aufgelöst ist, schiebt man die Röhre b soweit nach unten, dass sich a innerhalb des Stopfens befindet und so verschlossen ist.

Auf demselben Principe beruht der Verschluss des von Charles O. Currier*) vorgeschlagenen Scheidetrichters Fig. 22, der aus der Zeichnung wohl ohne weiteres verständlich ist.

J. Habermann**) hat eine in Fig. 23 abgebildete Waschflasche und einen in zwei Formen in Fig. 24 und 25 abgebildeten Absorptions-

Fig. 23. Fig. 24. Fig. 25.

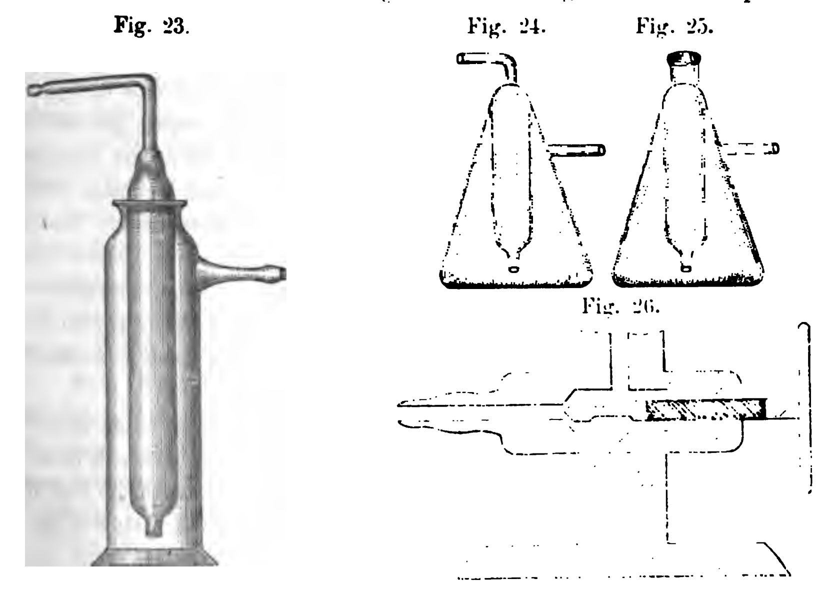


Fig. 26.

apparat für Ammoniak bei der Varrentrapp-Will'schen Stickstoffbestimmungsmethode construirt. Der wesentlichste Vorzug der Apparate besteht darin, dass bei etwa eintretendem Zurücksteigen die Flüssigkeit aus dem Hauptgefäss in das mittlere, weite Innengefäss gelangt und dasselbe nicht mehr als zur Hälfte füllt.

Zur feinen Regulirung der Flammenhöhe bei Gasbrennern versieht Habermann**) die letzteren mit einem in Fig. 26 angegebenen conischen Schraubenhahn, dessen Princip bereits in dieser Zeitschrift **20**, 264 beschrieben wurde.

*) Archiv der Pharmacie [3. R.] **22**, 673.

**) Verhandlungen des naturf. Vereins in Brünn Bd. 22; vom Verfasser eingesandt.

Einen Kühler, der auf einem auch schon von Winssinger*) benutzten Principe beruht, hat U. Kreusler**) beschrieben. Derselbe ist in Fig. 27 dargestellt und kann sowohl als Rückfluss- wie als Destillationskühler benutzt werden. Zu ersterem Zwecke wird Rohr c und d verschlossen, während dann der innere Kühler natürlich nicht ganz luftdicht in das äussere Rohr eingesetzt sein darf. Bei der eigentlichen Destillation wird das innere Rohr soweit gehoben, wie es in Fig. 28 dargestellt ist, so dass die Spitze des inneren, unten geschlossenen Rohres über dem schiefen Rohre c d sich befindet. Von d aus, welches sodann wieder verschlossen wird, schiebt man nun eine kleine Platinblechrinne e ein, welche das Destillat auffängt und nach c gelangen lässt.

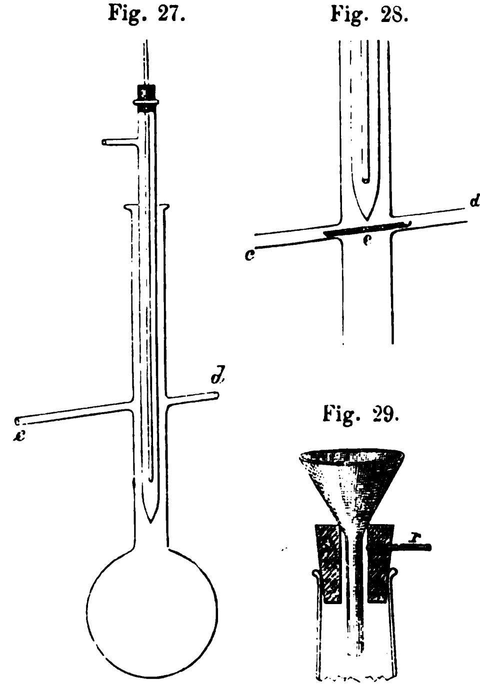


Fig. 27. Fig. 28. Fig. 29.

Beim Filtriren unter vermindertem Druck setzt Kreusler***), wie durch die Fig. 29 angedeutet, den Trichter mittelst eines relativ weit gebohrten Kautschukstopfens ein, worin sich dieser durch den äusseren Luftdruck sehr bald fest einpresst, die Verbindung mit der Luftpumpe geschieht durch das seitliche Rohr r. An Stelle eines Platinconus' benutzt der Verfasser zum Schutze der Filterspitze ein Stückchen Mull oder Gaze, welches durch Auswaschen mit angesäuertem Wasser von Appretur befreit ist.

Schmelztiegel aus Speckstein empfiehlt H. Krätzer†) an Stelle der Platin-, Silber-, Porzellan-, oder hessischen Tiegel besonders für die Fälle, wo es sich um Aetzalkalien handelt. Ein Durchsickern soll

*) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 199.
) Chemiker-Zeitung **8, 1322; vom Verfasser eingesandt.
***) Chemiker-Zeitung **8**, 1324; vom Verfasser eingesandt.
†) Archiv der Pharmacie [3. R.] **22**, 103.

niemals stattfinden, sie sollen nicht schwinden, noch bersten, vielmehr **durch den Gebrauch** immer besser werden. Mit Hülfe einer Drehbank **kann man sich die** Tiegel leicht selbst herstellen. Beim ersten Anheizen **muss man etwas** vorsichtig sein und die Wärme nur ganz allmählich **steigern.**

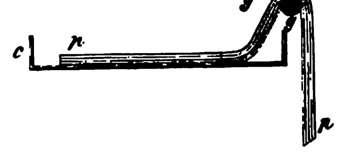
Eine Vorrichtung an der Spritzflasche, welche beim Anblasen ein rascheres Heraustreten der ersten Flüssigkeitstheilchen verhüten soll, gibt C. Söllscher*) an. Dieselbe besteht einfach darin, dass in das bis auf den Boden reichende Rohr ein Ventilrohr eingesetzt wird (durch Anschmelzen oder mittelst zweier Kautschukschläuche). Fig. 30 zeigt die Einrichtung eines solchen, aus einer Glasröhre und einem conisch eingeschliffenen Stückchen Glasstab bestehenden Ventilrohres.

Fig. 30.

Zur Herstellung absolut gasdichter Gummischläuche bringt Fletcher**) zwischen zwei Kautschukschichten, die im fertigen Schlauche concentrisch um einander liegen, eine Stanniolschicht. Die so hergestellten Schläuche sollen in allen Eigenschaften, so namentlich der Biegsamkeit etc., nicht von den gewöhnlichen abweichen und sich also auch ganz in derselben Weise verwenden lassen.

Zum Auswaschen des Filtrirpapiers mit Salzsäure empfiehlt U. Kreusler***) ein ursprünglich von E. von Raumer ausgedachtes Verfahren, welches darin besteht, dass man das Papier buchweise in ganzen oder noch besser in halben Bogen auf einander legt und so in ein flaches Gefäss mit verdünnter Salzsäure einhängt, dass die Hälfte der Bogen nach aussen überhängt. Die Salzsäure wird so durch Capillar- und Heberwirkung in den unteren Theil der Bogen gesaugt und tropft dort ab. Man füllt nun das die Bogen zur Hälfte enthaltende Gefäss mit destillirtem Wasser und zwar entweder periodisch, oder durch Nachtropfenlassen aus einer Mariotte'schen Flasche und lässt so lange abtropfen, bis die Bogen nicht mehr sauer rea-

Fig. 31.



*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 1080.

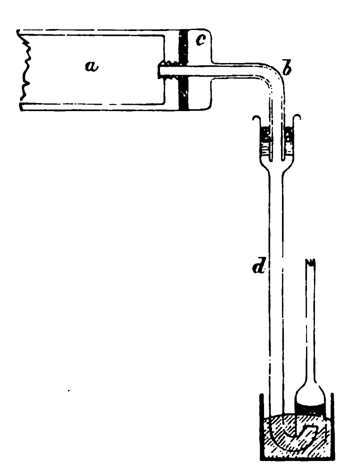
) Chemical News **50, 117.

***) Chemiker-Zeitung **8**, 1323; vom Verfasser eingesandt.

giren. Das Auswaschen soll sich auf diese Weise sehr rasch und gut erreichen lassen. Das Arrangement der Vorrichtung ist aus Fig. 31 auf Seite 81 ersichtlich, in der c das Gefäss, p das Papier und g Glasstäbe bedeuten; letztere halten p in der richtigen Lage.

Zur Darstellung grösserer Sauerstoffmengen hat B. Tacke*) einen Apparat construirt, dessen Einrichtung in Fig. 32 dargestellt ist. a ist ein horizontales schmiedeeisernes Rohr von 1 *m* Länge, welches am hinteren Ende zugeschweisst und vorn durch eine Platte mit einer Schraubenmutter von 1 *cm* Weite geschlossen ist. In diese Schraubenmutter wird das eiserne Rohr b von 0,5 *cm* lichter Weite eingeschraubt. Um einen vollständig dichten Abschluss dieser Verbindung zu erzielen, ist auf b eine Scheibe c aufgeschweisst, welche sich beim Einschrauben der Endscheibe von a nähert. Zwischen diese beiden Scheiben ist eine Bleiplatte (in der Figur schraffirt) eingesetzt, in diese pressen sich a und c mit auf ihren Stirnflächen angebrachten concentrischen Ringen ein. Das Rohr b biegt sich etwa 8 *cm* abwärts und ist dann mit einem Kork, über welchen Quecksilber geschichtet ist, in das Glasrohr d von Barometerlänge eingesetzt. d mündet in einer Quecksilberwanne unter einer Glocke, die sich in eine Leitung fortsetzt. Die Glocke enthält etwas Kalilauge, um das Gas zu waschen. Zur Entwickelung des Gases dient chlorsaures Kali, von welchem etwa 700—800 *g* in das Rohr a gefüllt werden. Durch Erhitzen mit einem Bunsen'schen Dreibrenner wird die Zersetzung hervorgerufen. Das anfangs entweichende Gas wird zum Austreiben der Luft benutzt, erst nach einiger Zeit fängt man das nun ganz reine Gas auf. Je nachdem man beim Erhitzen mehr oder weniger rasch von dem hinteren nach dem vorderen Ende des Rohres a vorschreitet, kann man einen rascheren oder langsameren Gasstrom erhalten. Im Ganzen entwickeln sich aus einer Füllung etwa 200 *l* Sauerstoff. Will man die Entwickelung unterbrechen, so entfernt

Fig. 32.



*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 1831.

man einfach die Flamme, es steigt dann bei der Abkühlung das Quecksilber im Rohre d bis zu einer gewissen Höhe und bleibt, wenn der Apparat ganz dicht ist, an derselben Stelle stehen. Man hat daran also ein gutes Kennzeichen, ob eine Diffusion stattgefunden haben kann oder nicht. Beim erneuten Erhitzen erhält man, wenn der Apparat dicht war, stets direct reinen Sauerstoff, was eben gegenüber den Gasometern, bei welchen immer Diffusionen eintreten, von grossem Vortheil ist.

Zur Herstellung arsenfreien Zinks empfiehlt L. L'Hôte*) dem geschmolzenen Zink 1 bis $1^1/_2$ % trockenes Chlormagnesium zuzusetzen. Es entweichen dann weisse Dämpfe von Chlorzink, mit denen auch alles Arsen als Arsenchlorür sich verflüchtigen soll. Das auf diese Weise gereinigte Zink wird in granulirtem Zustande von verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) leicht angegriffen, was bei anderen Reinigungsmethoden nicht immer der Fall ist. Der Process eignet sich auch ebenso zur Entfernung von Antimon, obgleich der Verfasser dies in den von ihm untersuchten Sorten käuflichen Zinkes nie gefunden hat. L'Hôte theilt sodann noch den Arsengehalt verschiedener von ihm untersuchter Zinksorten mit, welcher zwischen unwägbaren Spuren und 36 *mg* im Kilo schwankte.

F. Stolba**) lässt gleichzeitig Schwefel- und Wasserdampf auf das geschmolzene Zink einwirken und zwar bringt er, um die Dämpfe am Boden zur Entwickelung kommen zu lassen, Kugeln, die aus gebranntem Gyps, Schwefelpulver und Wasser geformt, am Ende eines Holzstabes befestigt und dann getrocknet sind, mit Hülfe dieses letzteren in den unteren Theil des Zinkes. Es entstehen sogleich so starke Dämpfe, dass die ganze Masse in lebhafte Bewegung versetzt wird. Wenn kein Dampf mehr entweicht, wird die Kugel heraus gezogen und nachdem die Schlacke von der Oberfläche entfernt ist, die Behandlung erforderlichen Falles nochmals wiederholt. Auf diese Art soll man das Zink frei von Arsen und fast frei von Eisen erhalten, auch der Bleigehalt soll dadurch vermindert werden.

Verunreinigungen der käuflichen Salzsäure. Auf das Vorkommen von kalkhaltiger Salzsäure im Handel macht A. Goldammer***)

*) Comptes rendus **98**, 1490.
) Chem. News **49, 150.
***) Pharm. Centralhalle [N. F.] **4**, 523

aufmerksam und weist darauf hin, dass durch einen irgend erheblichen Gehalt an Chlorcalcium das specifische Gewicht der Säure ziemlich stark in die Höhe gerückt wird und dadurch leicht Täuschungen hinsichtlich der Stärke der Säuren entstehen können. Nach der Ansicht des Verfassers stammte die Säure aus einer Ammoniaksodafabrik, in welcher der Chlorcalcium enthaltende Rückstand auf Salzsäure verarbeitet worden ist.

Eine »reine« käufliche Salzsäure fand E. Schmidt*) zinnhaltig, was offenbar von der Enfernung des Arsens mit Zinnchlorür herrührte.

Gegen die Verwendung von Kalkwasser als Sperrflüssigkeit in Zinkgasometern führt U. Kreusler**) die von ihm gemachte Erfahrung an, dass einige Gasometer, welche zur Aufbewahrung von Sauerstoff dienten und nach Löwe's***) Vorschlag Kalkwasser (resp. dünne Kalkmilch) enthielten, innerhalb einer nicht allzulangen Zeit erheblich angegriffen wurden.

Die Lichtempfindlichkeit des übermangansauren Kalis hat A. Reissmann†) näher studirt und gefunden, dass die trockenen Krystalle beim Aufbewahren im Lichte an der demselben zugewandten Oberfläche eine Reduction zu Manganhyperoxyd resp. dessen Hydrat erleiden. Beim Auflösen in Wasser bleibt diese äussere Schicht, welche noch deutlich die Form der Krystallflächen erkennen lässt, ungelöst als flimmernder Bodensatz zurück. Der Verfasser schliesst aus diesem Verhalten, dass auch die Lösungen des übermangansauren Kalis durch das Licht leicht eine Zersetzung erleiden könnten und empfiehlt, sie vor Licht geschützt aufzubewahren.

Hinsichtlich dieses letzteren Punktes erinnere ich an die Vorschläge von Simand und die Versuche von H. v. Jüptner, über welche ich in dieser Zeitschrift **23**, 208 berichtet habe und bemerke zu den letzteren, dass der Referent der Chemiker-Zeitung††) mittheilt, eine von ihm aufbewahrte, nicht dem directen Lichte ausgesetzte Lösung habe sich innerhalb 4 Monaten nur um 0,3 % in ihrem Titer geändert. F. v. Jüptner führt an derselben Stelle eine

*) Arch. d. Pharm. [3. R.] **21**, 678.
) Chemiker-Zeitung **8, 1324.
***) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 553.
†) Pharm. Centralhalle [N. F.] **4**, 302.
††) Chemiker-Zeitung **7**, 1511.

Beobachtung von Dr. Otto Gmelin an, wonach eine Chamäleonlösung in $4^1/_2$ Monaten von einer 0,004310 *g* Eisen entsprechenden Concentration auf die 0,004322 *g* entsprechende sich erhöhte. Schliesslich theilt er noch eine von ihm selbst ausgeführte Beobachtungsreihe an einer im Schatten aufbewahrten Lösung mit, die innerhalb 9 Monaten ein allmähliches Steigen von einer 0,00072713 *g* Mangan entsprechenden Stärke auf die 0,00073767 *g* Mangan entsprechende Concentration aufweist.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Zur Trennung des Strontians vom Kalk. D. Sidersky*) hat zur Trennung des Strontians vom Kalk eine Methode angegeben, welche darin besteht, dass man die warme und neutrale Lösung mit einem Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon versetzt, wodurch schwefelsaurer Strontian und oxalsaurer Kalk gleichzeitig gefällt werden. Beim Behandeln des ausgewaschenen Niederschlags mit Salzsäure geht dann der oxalsaure Kalk in Lösung über und kann aus dem Filtrate mit Ammon wieder vollständig ausgefällt werden, während schwefelsaurer Strontian ungelöst zurückbleibt.

Als Vereinfachung dieser Methode empfiehlt Sidersky die mit Salzsäure angesäuerte, warme, kalkhaltige Strontianlösung mit dem erwähnten Gemisch zu versetzen, und soll dann nur schwefelsaurer Strontian gefällt werden.

Die Beobachtungen, auf welche Sidersky seine Methode gründet, sind folgende:

1. Setzt man zu einer neutralen Strontianlösung ein Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, so entsteht nur ein Niederschlag von schwefelsaurem Strontian und keine Spur von oxalsaurem Strontian fällt mit aus.

2. Setzt man zu einer neutralen Kalklösung ein Gemisch von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, so fällt nur oxalsaurer Kalk und keine Spur von schwefelsaurem Kalk.

Den Grund dieser Erscheinungen sucht Sidersky in dem Um-

*) Diese Zeitschrift 22, 10.

stande, dass der Strontian eine viel grössere Affinität zu der Schwefelsäure, als zu der Oxalsäure besitzt, was sich, seiner Meinung nach, auch darin zeigt, dass der schwefelsaure Strontian sich weniger leicht in Wasser löst als der oxalsaure Strontian. Beim Kalk sind die Verhältnisse umgekehrt.

Iwan Bogomoletz*), welcher die Methode Sidersky's einer Prüfung unterwarf, fand nun vor allem, dass die Löslichkeiten des schwefelsauren und oxalsauren Strontians in Wasser in demselben Verhältniss stehen, wie diejenigen der entsprechenden Kalksalze, dass nämlich der schwefelsaure Strontian in Wasser löslicher ist, als der oxalsaure. Als Beleg führt der Verfasser an, dass, wenn man aus mit Alkohol gereinigtem salpetersaurem Strontian reinen schwefelsauren Strontian darstellt, die Wasserlösung desselben mit oxalsaurem Ammon nach einiger Zeit einen deutlichen Niederschlag von oxalsaurem Strontian gibt, der unlöslich in Essigsäure, aber leicht löslich in Salzsäure ist.

Da Bogomoletz erwartete, dass bei der Methode von Sidersky die Vertheilung der Basen zwischen den Säuren nicht allein von der prädominirenden Verwandtschaft, wie dies Sidersky annahm, sondern auch von den Massen der wirkenden Körper abhängig sei, so prüfte er getrennt Strontian- und Kalksalzlösungen auf ihr Verhalten gegen schwefelsaures und oxalsaures Ammon.

1. Setzt man zu 10 *cc* einer 20 procentigen Auflösung von salpetersaurem Strontian in der Kälte 15 *cc* der von Sidersky benutzten Mischung von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon**), so findet vollständige Ausfällung statt. Das Filtrat enthält jedoch kein oxalsaures Ammon mehr. Der mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag, mit Salzsäure behandelt, löst sich nicht vollständig; die Lösung aber gibt mit Ammon einen Niederschlag von oxalsaurem Strontian; folglich bestand der ursprüngliche Niederschlag aus schwefelsaurem und oxalsaurem Strontian.

2. 10 *cc* derselben Auflösung von salpetersaurem Strontian wurden erwärmt, dann mit 15 *cc* des Gemisches von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon versetzt und vor dem Abfiltriren aufgekocht. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag, mit Salzsäure behandelt, ergab ein Filtrat, in welchem mit Ammon kein Niederschlag

*) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **16**, 426.

**) 200 *g* schwefelsaures Ammon und 30 *g* oxalsaures Ammon in einem Liter Wasser.

von oxalsaurem Strontian erhalten wurde. Es hatte sich also in diesem Falle, wie auch bei den Versuchen von Sidersky, nur schwefelsaurer Strontian gebildet.

3. 15 *cc* des oben erwähnten Gemisches von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon wurden mit 90 *cc* einer 3 procentigen Auflösung von oxalsaurem Ammon versetzt,*) erwärmt und zu der siedenden Lösung 10 *cc* der heissen Lösung von salpetersaurem Strontian hinzugefügt. Der auf diese Weise entstandene Niederschlag, mit warmem Wasser ausgewaschen, löst sich theilweise in verdünnter Salzsäure. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak eine reichliche Menge oxalsauren Strontian. Folglich enthielt der in diesem Fall entstandene Niederschlag schwefelsauren Strontian und oxalsauren Strontian.

Das Ergebniss dieser Versuche führte den Verfasser zu dem Schluss, dass oxalsaurer Strontian beim Kochen mit überschüssigem schwefelsaurem Ammon, ebenso wie schwefelsaurer Strontian beim Kochen mit überschüssigem oxalsaurem Ammon eine Umwandlung erleiden. Den Beweis lieferten die folgenden Versuche.

4. Reiner oxalsaurer Strontian wurde einige Minuten mit einem Ueberschuss einer 20 procentigen Auflösung von schwefelsaurem Ammon gekocht. Die abfiltrirte Lösung enthielt oxalsaures Ammon, während der ausgewaschene Niederschlag beim Behandeln mit Salzsäure eine Lösung lieferte, welche, mit Ammoniak versetzt, keinen Niederschlag von oxalsaurem Strontian ergab. Es war folglich die Umwandlung des oxalsauren Strontians in schwefelsauren Strontian eine vollkommene.

5. Es wurde ein Niederschlag von ganz reinem schwefelsaurem Strontian mit einem Ueberschuss einer 4 procentigen Auflösung von oxalsaurem Ammon gekocht. Das Filtrat enthielt schwefelsaures Ammoniak. Der ausgewaschene Niederschlag löste sich zwar nicht vollkommen in Salzsäure, doch gab die auf diese Weise erhaltene Lösung, mit Ammoniak versetzt, einen starken Niederschlag von oxalsaurem Strontian.

Dieselben Erscheinungen der sogenannten chemischen Gleichgewichte beobachtet man auch bei Anwendung der betreffenden Kalksalze.

So löst sich bis zur vollen Durchsichtigkeit der Lösung reiner oxalsaurer Kalk beim Kochen mit einem Ueberschuss einer starken, 20 bis 25 procentigen Auflösung von schwefelsaurem Ammon. Setzt man

*) Das Gewichtsverhältniss des schwefelsauren Ammons zu dem oxalsauren Ammon war 1:1.

aber zu dieser Lösung oxalsaures Ammon, so bekommt man einen in Essigsäure unlöslichen und in Salzsäure leicht löslichen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Der Zusatz von oxalsaurem Ammon zerstört also das Gleichgewicht, welches früher zwischen den gelösten Salzen bestand.

Aus den angeführten Versuchen kann man Folgendes schliessen:

1. Von den relativen Mengen der gleichzeitig wirkenden Salze und von der Temperatur, bei welcher die Einwirkung geschieht, hängt es ab, ob sich schwefelsaurer Strontian allein, oder ein Gemisch von diesem und oxalsaurem Strontian bildet. Bei der Fällung in der Wärme zersetzt das im Ueberschuss vorhandene schwefelsaure Ammon den oxalsauren Strontian, welcher anfangs entsteht.

2. Zur Trennung des Strontians vom Kalk in neutraler Lösung mittelst einer Mischung von schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon — 200 *g* des ersteren auf 30 *g* des letzteren Salzes im Liter — muss man die Fällung bei Siedhitze ausführen; es werden dann schwefelsaurer Strontian und oxalsaurer Kalk gefällt werden.

Eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung des Chromoxyds, welche B. Pawolleck*) mittheilt, beruht darauf, dass Chromoxyd durch Salpetersäure und chlorsaures Kali schnell und glatt in Chromsäure übergeführt wird, während kalte, verdünnte Salpetersäure ohne jede oxydirende Wirkung auf Eisenoxydulsalz ist.

Die Ausführung ist folgende:

Man bringt die zu untersuchende, gewogene Substanz — etwa 0,3—0,5 *g* Cr_2O_3 enthaltend — in einen Erlenmeyer'schen Kolben, löst in etwa 25 *cc* Salpetersäure von 1,40 specifischem Gewicht und fügt nach und nach bei gelindem Kochen Krystalle von chlorsaurem Kali zu, bis die Flüssigkeit die rein rothgelbe Farbe einer Chromsäurelösung angenommen hat. Für obige Chromoxydmenge wird man mit 2 *g* chlorsaurem Kali ausreichen.

Man kocht nun so lange, bis alle Zersetzungsproducte des chlorsauren Kalis verjagt sind, lässt erkalten, verdünnt mit 300—400 *cc* Wasser und titrirt, wie gewohnt, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon.**) Anfangs ist es räthlich, durch Uebersättigen mit Ammoniak sich davon zu überzeugen, ob Chromoxyd der Oxydation entgangen ist;

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 3008.

**) Vergl. R. Fresenius, quant. Analyse 6. Aufl., Bd. I, p. 381.

nach einigen Bestimmungen erkennt jedoch das Auge das Ende der Reaction mit Sicherheit.

Die Oxydation und das Verjagen der Zersetzungsproducte muss im Abzuge geschehen. Hierbei ist zu bemerken, dass es sich nicht empfiehlt, zur Ableitung der Zersetzungsproducte den Kolben mit Stopfen und Glasrohr zu versehen, da diese fast immer durch kleine, wenn auch ganz ungefährliche Explosionen abgeworfen werden, welche im offenen Kolben nicht eintreten.

Hat man sehr verdünnte Chromoxydlaugen zu untersuchen oder zum Abspritzen der Substanz viel Wasser gebraucht, so ist es zweckmässig, die Flüssigkeit vor dem Zusatz der Salpetersäure durch Einkochen im Kolben selbst auf ein kleines Volumen einzuengen, weil die Oxydation sonst zu sehr verlangsamt würde, welche, wenn das Verhältniss nicht mehr als 1 Theil Wasser auf 2 Theile Salpetersäure beträgt, in etwa 10 Minuten beendet sein kann. Bei häufig wiederkehrenden Bestimmungen kann man sogar die erfahrungsgemäss genügende Menge chlorsaures Kali auf einmal zusetzen, muss dann aber langsam zum Kochen bringen, der sonst zu stürmischen Einwirkung wegen.

Selbst für geglühtes, in Säuren unlöslich gewordenes Chromoxyd ist diese Methode anwendbar, nur vollzieht sich dann die Oxydation etwas schwieriger.

Von den angeführten Beleganalysen greife ich die folgenden heraus:

Chromoxyd-Paste, bestehend aus Chromoxyd, Gyps, Kalk und Wasser, ergab:

		a. durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron-Kali	b. nach der Salpetersäuremethode
1)	Cr_2O_3	9,30 %	9,26 %
2)	«	9,81 «	9,79 «
3)	«	8,65 «	8,64 «

Der Verfasser macht bei dieser Gelegenheit auf die Haltbarkeit der titrirten Lösung des sogenannten Mohr'schen Salzes aufmerksam.*) Er bezeichnet dieselbe als eine fast unbegrenzte, wenn man das Auflösen des Salzes unter Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestroms bewirkt und die mit einem Heberrohr versehene Vorrathsflasche mit einem constanten Kohlensäureentwicklungsapparat verbindet. Das wohl übliche

*) Vergl. hierzu Em. Schöne, diese Zeitschrift **18**, 137 und J. Volhard, diese Zeitschrift **20**, 273.

Ueberschichten der Lösung mit Petroleum oder Benzol bezeichnet Pawolleck als werthlos.

Nach seinen Versuchen änderte sich z. B. eine empirische Lösung von 6 *kg* Mohr'schem Salz auf einen Ballon Wasser in 4 Monaten bei täglichem Verbrauch wie folgt:

den 20. Juni 1 *cc* = 0,011100 *g* KO, $2 CrO_3$.
« 25. November 1 « = 0,011098 « «

Zur Bestimmung des Molybdäns. Otto Freiherr von der Pfordten*) theilt mit, dass man sowohl das Trisulfid, als auch das Disulfid des Molybdäns durch Reduction mit reinem und trockenem Wasserstoff in metallisches Molybdän überführen könne. Es lässt sich diese Reduction im Platin- oder Porzellanrohr, sowie im Rose'schen Tiegel mittelst des Gasgebläses erreichen; das erhaltene Metall zeigt eine graue Farbe und gibt keine Reaction auf Schwefel mehr.**) Während bei der Reduction der Säure ein geringer Sauerstoffgehalt des Metalls sich durch einen violetten Schimmer des Products anzeigt, erkennt man einen geringen Schwefelgehalt an einer schwärzlichen Färbung.

Mit diesen Angaben im Widerspruch steht eine frühere von H. Rose***), dass das Disulfid im Wasserstoffstrom unverändert bliebe. Der Grund dieser Verschiedenheit der Resultate ist vielleicht in der Beschaffenheit des angewandten Wasserstoffs zu suchen, den Rose, nach Ansicht des Verfassers, wohl nur ungenügend getrocknet hatte.

Aber nicht nur die künstlich dargestellten Schwefelverbindungen des Molybdäns, sondern auch dessen in der Natur vorkommendes Sulfid, der Molybdänglanz, lässt sich durch Wasserstoff zu Metall reduciren. Natürlich erfolgt diese Umwandlung beträchtlich schwieriger als die der amorphen Sulfide.

Von der Pfordten bewirkte die Reduction des Molybdänglanzes

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 731; vom Verfasser eingesandt.

**) Das so dargestellte Präparat gab die für das Molybdän bekannten Reactionen. Nur erhielt von der Pfordten beim Erhitzen desselben mit wenig concentrirter Schwefelsäure eine schön grün gefärbte Lösung, während die Handbücher der Chemie, wohl nach älteren Angaben, von braunen Massen oder Lösungen sprechen, die hierbei entstehen sollen. Die grüne Flüssigkeit ist lange Zeit an der Luft beständig.

***) Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 6. Aufl., II, 2, 175.

in einem Platintiegel mit dem stärksten Feuer eines guten Gebläses bei starkem Wasserstoffstrom.

Reducirt man dickere oder dünnere Blättchen des Molybdänglanzes, so wird das Metall in Pseudomorphosen von grauer Farbe erhalten, jedoch ist die Reduction keine vollständige; feingebeutelter Glanz dagegen gibt fast genau den berechneten Schwefel ab.

0,3973 *g* des feingebeutelten Erzes verloren nach 3 Stunden bei öfterem Umrühren 39,5 % Schwefel, statt 40 %.

Die bisher angeführten Thatsachen nöthigen zu einer erneuten Besprechung der von L. Paul Liechti und Bernhard Kempe*) beschriebenen Methode zur Bestimmung der Molybdänsäure, welche auf der Reduction des Trisulfids zu Disulfid mittelst Wasserstoffs beruht.

Da aber das nach diesem Verfahren gefällte Dreifach-Schwefelmolybdän stark schwefelhaltig ist, und gewöhnlich kein absolut trockener Wasserstoff zur Verwendung kommt, so hält der Verfasser die Methode für einfache analytische Zwecke doch für vollkommen ausreichend, sofern man der von ihm bereits früher**) gegebenen Vorschrift genügt, dass das resultirende Zweifach-Schwefelmolybdän nicht übermässig und vor allem nicht unter Anwendung eines Gebläses geglüht wird.

In jedem Fall aber ist die Methode in dieser Form ziemlich zeitraubend. Dies rührt davon her, dass man genöthigt ist, den aus Dreifach-Schwefelmolybdän und Schwefel bestehenden Niederschlag auf einem getrockneten Filter zu sammeln und von demselben nach dem Trocknen bei 100° C. einen aliquoten Theil zu nehmen, weil man das Filter mit dem anhaftenden Theil des Niederschlags nicht veraschen darf, ohne eine Reduction zu Metall befürchten zu müssen.

Aus diesem Grunde empfiehlt von der Pfordten die Methode von Liechti und Kempe in folgender Modification auszuführen:

Der bei beliebiger Temperatur getrocknete Niederschlag wird möglichst vom Filter losgelöst und in den Tiegel gebracht; alsdann wickelt man dasselbe sorgfältig zusammen und verascht es am Platindraht. Die ganze Masse wird nun in einem Strom reinen und trockenen Wasserstoffs zu Metall reducirt. Man verwendet zweckmässig einen kleinen Platintiegel***), obwohl es scheint, als würde derselbe durch öfteren Gebrauch bei dieser Operation früher brüchig als sonst.

*) Liebig's Ann. d. Chem. **169**, 347. — Diese Zeitschrift **23**, 416.

) Diese Zeitschrift **23, 417.

***) Die Reduction erfolgt im Porzellantiegel weit langsamer.

Das Auslöschen der Wasserstoffflamme bewirkt man am besten durch Anblasen des Tiegels mit Luft aus dem Gebläse bei fortgehendem Wasserstoffstrom.

Die von von der Pfordten vorgeschlagene Modification des Verfahrens von Liechti und Kempe bietet ein vollständiges Analogon zu der von demselben Verfasser früher beschriebenen Ueberführung der Molybdänsäure in Metall und verweise ich daher bezüglich der Einzelheiten auf meine Besprechung*) letzterer Methode.

Zur Bestimmung des Wolframs. Otto Freiherr von der Pfordten**) hat die gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung des Wolframs einer Prüfung unterworfen und eine maassanalytische Bestimmungsmethode ausgearbeitet.

Gewichtsanalytische Methoden.

Der Verfasser benutzte zu den Analysen als Substanz das käufliche, mehrmals umkrystallisirte, normale wolframsaure Natron von der Formel $NaO, WO_3 + 2HO$. Dasselbe wird behufs Anwendung zur Analyse am besten durch Umschmelzen entwässert, worauf es genau nach der Formel NaO, WO_3 zusammengesetzt ist.

Die von Berzelius***) empfohlene Methode zur Bestimmung der Wolframsäure durch Fällung mittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls und Glühen des gebildeten Niederschlags gibt nach von der Pfordten sehr gute Resultate.

Die von Berzelius gegebene Vorschrift hat später von C. Scheibler†) und Wolcott Gibbs††) Veränderungen erfahren; ersterer empfiehlt einen Zusatz von Ammoniak bei der Fällung, letzterer einen solchen von Quecksilberoxyd. Es bleibt jedoch im Filtrate auch ohne diese Zusätze keine Spur Wolfram zurück, wenn man die concentrirte Auflösung des wolframsauren Salzes in der Kälte mit einem Ueberschuss einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul unter starkem

---

*) Diese Zeitschrift **23**, 414.

) Inaugural-Dissertation. Vorgelegt der philosoph. Facultät der Universität München. Giessen 1883. Vom Verfasser eingesandt. — Vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16, 508 und Liebig's Ann. d. Chem. **222**, 137.

***) Berzelius' Jahresbericht **21**, 143.

†) Journ. f. prakt. Chem. **83**, 273. — Diese Zeitschrift **1**, 71.

††) Americ. chem. Journ. **1**, 219. — Diese Zeitschrift **21**, 565.

Umrühren versetzt, bis der Niederschlag sich zusammenballt; es ist dann vor allem das Absitzen des Niederschlags abzuwarten, welcher auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch wird, sondern seine voluminöse Beschaffenheit behält.

Berechnet für W = 184 Θ = 16 78,91 % $W\Theta_3$
W = 183,6 Θ = 15,96 78,88 « «

Gefunden

$W\Theta_3$ 78,71 % 78,84 % 79,01 %.

Eine zweite schon von Scheele angewandte Methode, die auf der Abscheidung der Wolframsäure durch Eindampfen der Lösung mit Salzsäure beruht, ist ebenfalls sehr empfehlenswerth. Die Bedingungen derselben sind genau dieselben, wie bei der Bestimmung der Kieselsäure.*)

Berechnet wie oben 78,91 %, resp. 78,88 %.

Gefunden

$W\Theta_3$ 78,75 % 78,95 %.

Maassanalytische Methode.**)

F. Pisani***) erwähnt gelegentlich seiner Angaben über die Reduction der Molybdänsäure durch Zink in saurer Lösung und nachfolgende Titration mit übermangansaurem Kali, dass sich diese Methode nicht auf das Wolfram übertragen lasse.

Von der Pfordten hat nun zunächst die Reduction der Wolframsäure durch Zink in saurer Lösung eingehend studirt †) und gefunden, dass sie weit schwieriger erfolgt als die der Molybdänsäure. Bei Anwendung von Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure erhält man lediglich blauschwarze, trübe Flüssigkeiten, welche bei der Titration mit übermangansaurem Kali keine übereinstimmenden Zahlen liefern; man gelangt nur mit stärkerer Salzsäure, am besten mit der von von der Pfordten schon bei der Molybdänsäure verwandten 27procentigen Salzsäure, zum Ziel. Versetzt man die Auflösung einer geringen Menge eines wolframsauren Salzes mit Salzsäure von obiger Concentration und

*) Vergl. hierzu A. Cobenzl, diese Zeitschrift **21**, 114.

) Vergl. hierzu von der Pfordten, zur Bestimmung des Molybdäns, diese Zeitschrift **23, 417 ff.

***) Compt. rend. **59**, 301. — Diese Zeitschrift **4**, 421.

†) Die Versuche wurden sämmtlich in etwa 250 *cc* fassenden Kölbchen, welche mit kleinen Kugelaufsätzen und Kautschukventilen versehen waren, ausgeführt.

einer genügenden Menge Zink, so wird bei äusserst heftiger Reaction die Lösung blau, dann schwarz, schwarzgrün und endlich nach etwa 10 Minuten dunkelrothbraun; ein weiterer Farbenwechsel tritt nicht ein.

Diese Lösung zeigt zwar, vor den Spectralapparat gebracht, kein charakteristisches Absorptionsspectrum, sondern lediglich einseitige Absorption. Jedoch lässt sich mittelst des Spectroskops*) leicht erkennen, ob man das Ende der Reduction erreicht hat. Es tritt dann plötzlich ein Spectrum auf, das ein rothes Band zeigt, welchem mehr oder weniger Gelb und Grün beigemengt und dessen Lichtstärke und Ausdehnung sehr wechselnd ist. Trotzdem dient diese Spectralreaction sehr gut zur Erkennung der rothen Lösung, da die vorhergehenden trüben Lösungen keinerlei Farbenerscheinung geben.

Titrirt man nun die so charakterisirte Lösung auf die übliche Weise mit Chamäleonlösung, so erhält man Zahlen, die den für die Reduction zu Wolframoxyd berechneten nahe stehen, dieselben jedoch nie erreichen. Trägt man die Lösung aber in überschüssiges übermangansaures Kali ein, nach der von Cl. Zimmermann**) zuerst für Uranverbindungen empfohlenen, dann von von der Pfordten***) auch auf Molybdänverbindungen übertragenen Methode, so erhält man genau auf Wolframoxyd stimmende Zahlen.

Das Endproduct der Reduction der Wolframsäure auf nassem Wege durch Zink ist also das Wolframoxyd WO_2. Die Lösung desselben oxydirt sich theilweise an der Luft, weshalb man nur mit der Methode des Eintragens bei Luftabschluss richtige Resultate erhält.

Volle Bestätigung der bei der Titration mit übermangansaurem Kali gewonnenen Resultate erhielt von der Pfordten durch Uebertragen der von Cl. Zimmermann†) bei den Uranverbindungen erfolgreich angewandten Titrationsmethode mittelst sauren chromsauren Kalis. Dieselbe beruht darauf, dass man die reducirte Flüssigkeit in überschüssiges, saures chromsaures Kali einträgt und den nach der Oxydation verbleibenden Ueberschuss des letzteren jodometrisch bestimmt.

Auch bei Anwendung dieser Methode ergibt sich, wie bei der Titration mit Chamäleonlösung, dass auf nassem Wege durch Zink die Wolframsäure zu Wolframoxyd reducirt wird.

---

*) Ein kleines Spectroskop à vision directe genügt vollkommen.

) Diese Zeitschrift **23, 64

***) Diese Zeitschrift **23**, 420.

†) Diese Zeitschrift **23**, 65.

Bei der Titrationsmethode mit saurem chromsaurem Kali, bei welcher die angewandte Salzsäure ohne Einfluss und daher ein Zusatz von Manganvitriol unnöthig ist, stört jeder Eisengehalt des käuflichen Zinks, indem die Einwirkung von Eisenoxydul auf saures chromsaures Kali einerseits und von Eisenoxyd auf Jodkalium andererseits die Anbringung einer einfachen Correctur für denselben erschweren. Für praktische Zwecke empfiehlt daher der Verfasser nur die Titration mit übermangansaurem Kali.

Zur Ausführung verfährt man folgendermaassen:

Man erwärmt*) die Lösung des Salzes in wenig Wasser, welche nur 0,1 *g* WO_3 enthalten darf, zuvor auf dem Wasserbade und setzt dann sofort 70—80 *cc* 27 procentige Salzsäure und 14—15 *g* Zink in Stangenform und möglichst grossen Stücken hinzu, dessen etwaiger Eisengehalt durch Titration festgestellt ist. Die eintretende Reaction ist eine lebhafte, so dass man dieselbe durch Erwärmen nicht zu unterstützen braucht.

Hat die Lösung die rothe Farbe angenommen, so kühlt man das Kölbchen völlig ab und spült den Inhalt desselben rasch und vorsichtig unter stetem Umrühren in eine Porzellanschale, in welche man überschüssige Chamäleonlösung, 70—100 *cc* verdünnte Schwefelsäure und 40 *cc* der Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul, jedoch sonst noch kein Wasser gebracht hatte. Erst nach dem Ausspülen des Kölbchens verdünnt man auf etwa ein Liter. Bei Gegenwart so grosser Mengen Salzsäure, mehr als 50 *cc*, übt nämlich das schwefelsaure Manganoxydul seine sauerstoffübertragende Wirkung nur in concentrirter Lösung aus; andererseits wirken in concentrirter Lösung übermangansaures Kali und schwefelsaures Manganoxydul leicht unter Mangansuperoxydabscheidung auf einander ein. Letzteres findet stets nach einiger Zeit und bei erhöhter Temperatur statt, und hat man daher auf rasches Arbeiten zu achten.

In die überschüssiges übermangansaures Kali enthaltende Flüssigkeit lässt man nunmehr eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul im Ueberschuss einfliessen und titrirt endlich mit Chamäleonlösung bis zum Eintritt der Rosafärbung.

Die Methode hat den Nachtheil, dass sich nur sehr kleine Mengen

---

*) Die anfängliche Erwärmung verhindert eine Abscheidung von Wolframsäure in fester Form.

Wolframsäure auf diese Weise reduciren lassen, wodurch die procentischen Fehler leicht gross werden. Dass sich bei Einhaltung der gegebenen Vorschriften eine für maassanalytische Bestimmungen genügende Genauigkeit erzielen lässt, beweisen nachstehende Belege:

1 *cc* Chamäleonlösung = 0,000273 *g* Sauerstoff,
= 0,00396 *g* WO_3.

1 *cc* Eisenvitriollösung = 2,34 *cc* Chamäleonlösung.
(30 *g* Eisendoppelsalz im Liter.)

	Angewandt		Verbraucht	In Rechnung	Gefundene
	NaO, WO_3	KO, Mn_2O_7 (überschüssiges)	FeO, SO_3	zu ziehendes KO, Mn_2O_7	Procente WO_3
1.	0,0863 *g*	43,0 *cc*	11,0 *cc*	17,26 *cc*	79,2
2.	0,1027 «	41,7 «	9,0 «	20,64 «	79,6
3.	0,1177 «	40,1 «	7,0 «	23,72 «	79,8
4.	0,0987 «	50,2 «	13,0 «	19,78 «	79,3
5.	0,1042 «	46,5 «	11,0 «	20,76 «	78,9
6.	0,1229 «	47,6 «	10,0 «	24,20 «	77,9
7.	0,1236 «	43,1 «	8,0 «	24,38 «	78,1
8.	0,1267 «	55,6 «	13,0 «	25,18 «	78,7

Berechnet 78,91 % WO_3.

Trennung von Jod und Chlor auf trockenem Wege. Jean Krutwig*) empfiehlt folgende Methode, die den Vortheil bietet, leicht und schnell ausführbar zu sein.

Erhitzt man ein trockenes Gemisch von Jodkalium und saurem chromsaurem Kali im Ueberschuss, so entweicht das Jod vollständig und es bleibt Chromoxyd, chromsaures Kali und saures chromsaures Kali zurück. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung:

$$3\,KJ + 5\,(KO, 2\,CrO_3) = 3\,J + Cr_2O_3 + 8\,(KO, CrO_3).$$

Den Versuch führte der Verfasser auf folgende Weise aus:

Das käufliche Jodkalium und ebenso das saure chromsaure Kali wurden vorher umkrystallisirt, geschmolzen und gepulvert. Das Jodkalium wurde in einem Porzellantiegel abgewogen, die sechsfache Meng saures chromsaures Kali hinzugefügt, mit dem Jodkalium innig gemeng und der Tiegel wieder gewogen. Man erhitzt alsdann den Tiegel schwa über einer Lampe, bis keine Joddämpfe mehr entweichen. Nach ung

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 17, 341.

führ einer halben Stunde nicht zu starken Erhitzens ist das Jod völlig ausgetrieben. Der Tiegel wird wieder gewogen, und ergibt nun der Gewichtsverlust die Menge des Jods.

Jodkalium angewandt:	Gewichtsverlust an Jod gefunden:	Gewichtsverlust berechnet:
0,6910 *g*	0,5240 *g*	0,5280 *g*
0,6031 «	0,4581 «	0,4600 «

Es lässt sich aber auch die Menge des Jods nach obiger Gleichung aus dem Gewicht des gebildeten Chromoxyds ermitteln; zu diesem Zweck verfährt man folgendermaassen:

Man bringt die geschmolzene Masse in ein Becherglas, behandelt sie mit Wasser und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Es lösen sich dann das neutrale und saure chromsaure Kali ziemlich schnell auf, während Chromoxyd von schön dunkelgrüner Farbe ungelöst zurückbleibt und nun weiter abfiltrirt, getrocknet und gewogen wird.

Jodkalium angewandt:	Chromoxyd gefunden:	Chromoxyd berechnet:
0,2810 *g*	0,0428 *g*	0,0433 *g*
0,2215 «	0,0340 «	0,0341 «
1,7128 «	0,2620 «	0,2640 «

Chlornatrium wird dagegen von saurem chromsaurem Kali nicht angegriffen.

Man kann also in einem Gemisch von Jodkalium und Chlornatrium Jod und Chlor trennen, indem man die Salze mit saurem chromsaurem Kali im Porzellantiegel erhitzt. Das Jod lässt sich aus dem Gewichtsverlust oder aus dem Gewicht des gebildeten Chromoxyds berechnen. In der vom Chromoxyd abfiltrirten und mit Salpetersäure angesäuerten Lösung wird das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt und als Chlorsilber bestimmt.

I.

Angewandt:

KJ	NaCl
0,2810 *g*	0,1085 *g*

	Gefunden:	Berechnet:
Cr_2O_3	0,0438 *g*	0,0433 *g*
AgCl	0,2640 «	0,2660 «

II.

Angewandt:

KJ	NaCl
0,3808 *g*	0,2238 *g*

	Gefunden:	Berechnet:
Cr_2O_3	0,0580 *g*	0,0586 *g*
AgCl	0,5500 «	0,5484 «

Ueber eine neue Prüfungsmethode auf salpetrige Säure. Raphael Meldola*) hat beobachtet, dass das Para-Amidobenzolazodimethylanilin leicht durch Einwirkung von salpetriger Säure diazotirt wird und das Tetrazosalz $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N_2Cl \\ \diagdown N_2C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$ die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, eine stark blaue Färbung anzunehmen, wenn seine verdünnte Lösung der Luft ausgesetzt wird. Diese Eigenschaft verwerthet der Verfasser zum Nachweis der salpetrigen Säure.

Um das Para-Amidobenzolazodimethylanilin darzustellen, wird Para-Nitranilin in der gebräuchlichen Weise diazotirt und die Lösung mit der theoretischen Menge von Dimethylanilin, in verdünnter Salzsäure gelöst, versetzt. Die Mischung wird bald roth, und man erhält nach 3 bis 4 stündigem Stehen derselben in Eiskälte einen schön krystallinischen Niederschlag, der aus dem Chlorhydrat der Nitroazoverbindung besteht. Der Niederschlag wird abfiltrirt, sorgfältig mit Wasser abgespült und, wie unten beschrieben ist, reducirt.

Zu diesem Zweck bringt man die Substanz in einen Kolben und erhitzt mit Alkohol und Salzsäure zum Sieden, bis völlige Lösung eingetreten ist. So erhält man eine schön rothe Flüssigkeit, deren Farbe bei Zugabe von überschüssigem Ammoniak in Braun umschlägt. Hierbei scheidet sich etwas Base ab. Fügt man nun zu der heissen Lösung Schwefelammonium und kocht das Ganze etwa 10—15 Minuten, so geht die Gesammtmenge der Base wieder in Lösung, wobei die zuvor braune Färbung sich in Gelblich-orange verwandelt. Sobald die Reduction beendet ist, giesst man die alkoholische Lösung in eine grosse Menge kalten Wassers und lässt einige Stunden stehen. Die Amidobase scheidet sich dann als ein dunkel orangefarbenes Pulver ab. Man sammelt dasselbe, wäscht es sorgfältig mit Wasser, löst in kalter, verdünnter Salz-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 256.

säure, filtrirt die Lösung zur Entfernung von Schwefel enthaltenden Verunreinigungen und fällt die Base wieder durch Ammoniak. Löst dieselbe sich dann noch nicht in verdünnter Salzsäure ohne einen Rückstand zu hinterlassen auf, so muss der Reinigungsprocess von neuem vorgenommen werden.

Man bereitet eine zum Gebrauch geeignete Lösung, indem man die Amidobase in verdünnter Salzsäure im Verhältniss von 0,5 *g* auf 1 *l* löst. Diese Lösung besitzt eine tiefrothe Farbe.

Soll nun eine Flüssigkeit auf salpetrige Säure geprüft werden, so fügt man zuerst einige Tropfen der rothen Lösung hinzu und unmittelbar darauf einige Tropfen Salzsäure. Man setzt dann weiter Ammoniak tropfenweise zu und rührt die Lösung nach jeder Zugabe um bis die blaue Farbe erscheint.

Der Verfasser hat noch deutliche Reactionen erhalten mit einer Lösung, welche 1 Theil salpetrigsaures Natron auf 6400 Theile Wasser enthielt. Das Para-Amidobenzolazodimethylanilin besitzt vor Meta-Phenylendiamin*) den Vorzug, dass seine Lösung unbegrenzte Zeit aufbewahrt werden kann ohne Oxydation durch Einwirkung der atmosphärischen Luft zu erleiden. Der bei der Reaction entstehende, blau färbende Farbstoff ist unbeständig und zersetzt sich langsam, wenn man seine Lösung an der Luft stehen lässt.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zur Erkennung der Pyridinbasen empfiehlt A. W. Hofmann**) einige Tropfen der zu untersuchenden Base in einem Probirgläschen mit der gleichen Menge Jodmethyl zusammen zu erwärmen und das gebildete substituirte Jodammonium dann mit etwas gepulvertem Kalihydrat und Wasser zu einem dicken Brei zu mischen und gelinde zu erwärmen. Es entwickelt sich dann ein Dampf von stechendem, nicht gerade unangenehmem Geruch, der höchst charakteristisch ist und bei allen Gliedern der Gruppe in der gleichen Weise auftritt.

*) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 369 u. 370; **18**, 535.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17, 1908.

Eine Reaction des Tannins, der Gallussäure und der Pyrogallussäure hat O. Nasse*) mitgetheilt. Die genannten Körper geben nämlich sowohl in wässriger, als auch in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von neutralen oder sauren Salzen, die an sich keine Färbung oder Fällung hervorbringen**), mit Jodlösung eine vorübergehende schön purpurrothe Färbung, welche durch andere in vieler Hinsicht ähnliche Körper, z. B. Phloroglucin, Querciglucin, Ellagengerbsäure etc. nicht hervorgerufen wird.

Der Verfasser glaubt, dass sich die Reaction zur Erkennung der genannten Körper neben anderen hinsichtlich der Eisenreaction ähnlichen in vielen Fällen anwenden lasse, ist sich aber wohl bewusst, dass man bei der Anwendung derselben auf Pflanzensäfte in vielen Fällen keine unzweifelhaften Resultate erhalten kann.

Ueber die Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf Stärkmehl hat F. Allihn***) Studien gemacht, die hauptsächlich bezweckten, die günstigsten Verhältnisse zur Verzuckerung relativ grosser Stärkemengen festzustellen.

Wie von Sachsse†), Salomon††) und dem Verfasser schon früher mitgetheilt, gelingt es mit Hülfe einer 2,2 procentigen Salzsäure durch dreistündiges Kochen Kartoffelstärke völlig in Dextrose überzuführen, doch darf die Concentration der resultirenden Zuckerlösung einen gewissen Grad nicht übersteigen, wenn nicht der erst entstandene Zucker wieder zersetzt werden soll.

Aus diesem Grunde wird man nur, wenn nicht mehr als 3 *g* Stärke auf 220 *g* der verdünnten Säure verwandt werden, eine vollständige Verzuckerung ohne Weiterzersetzung haben. Nimmt man mehr Stärke, so resultirt eine geringere Menge von Zucker als der Berechnung entspricht, aber dieselbe ist doch stets grösser als unter sonst gleichen Umständen bei der Benutzung von Schwefelsäure.

Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass auf 12 *g* lufttrockene Stärke†††) 100 *cc* verdünnte Säure (10 %, 5 %, $3^1/_3$ %, 2 %

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 1166.

**) Die Menge derselben kann sehr klein sein, so genügt z. B. schon die im gewöhnlichen Brunnenwasser vorhandene Quantität.

***) Zeitschrift des Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie **20**, 786; vom Verfasser eingesandt.

†) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 231.

††) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 111.

†††) Dieselben enthielten 9,89 *g* wasser- und aschenfreie Stärke.

und $1^1/_3$ % enthaltend) bei der jeweiligen Siedetemperatur der Säure einwirkten. Die Erhitzung geschah über freiem Feuer und die Einwirkungsdauer wurde vom Beginne des Siedens an gerechnet. Um die Concentration constant zu erhalten, wurden die Kölbchen mit Rückflusskühlern versehen. Nach beendigter Einwirkung wurde abgekühlt, mit Natronlauge fast neutralisirt*) und dann der Zucker nach des Verfassers Methode**) bestimmt.

Die Versuchsresultate hat der Verfasser in folgenden Tabellen zusammengestellt.

I. Einwirkung der 10procentigen Salzsäure.

1 Versuchsnummer.	2 Angewandte Stärkemenge.	3 Versuchsdauer.	4 Menge der verzuckerten Stärke.	5 Menge der verzuckerten Stärke in Procenten.
1	12 g lfttr. = 10,03 g	2 Min.	9,152 g	92,55
2	wfr. = 9,89 g reine	5 „	9,112 „	92,14
3	u. wfr. Stärke.	15 „	9,072 „	91,74
4		30 „	8,856 „	89,55
5		50 „	8,640 „	87,37

II. Einwirkung der 5procentigen Salzsäure.

6	12 g lfttr. = 10,03 g	10 Min.	8,960 g	90,60
7	wfr. = 9,89 g reine	30 „	9,328 „	94,33
8	u. wfr. Stärke.	50 „	9,224 „	93,27

III. Einwirkung der $3^1/_3$procentigen Salzsäure.

9	12 g lfttr. = 10,03 g	30 Min.	9,224 g	93,27
10	wfr. = 9,89 g reine	1 Stunde	9,360 „	94,65
11	u. wfr. Stärke.	$1^1/_2$ „	9,344 „	94,49

*) Alkaliüberschuss, der eine merkliche Zersetzung des Zuckers verursachen würde, wurde vermieden.

**) Vergl. diese Zeitschrift 22. 448.

IV. Einwirkung der 2procentigen Salzsäure.

1 Versuchs-nummer.	2 Angewandte Stärkemenge.	3 Versuchs-dauer.	4 Menge der verzuckerten Stärke.	5 Menge der verzuckerten Stärke in Procenten.
12	12 g lfttr. = 10,03 g	30 Min.	8,400 g	84,94
13	wfr. = 9,89 g reine	1 Stunde	9,264 „	93,68
14	u. wfr. Stärke.	$1^1/_2$ „	9,400 „	95,05
15		$1^3/_4$ „	9,384 „	94,89

V. Einwirkung der $1^1/_3$procentigen Salzsäure.

1	2	3	4	5
16	12 g lfttr. = 10,03 g	1 Stunde	8,688 g	87,85
17	wfr. = 9,89 g reine	$1^1/_2$ „	9,184 „	92,87
18	u. wfr. Stärke.	2 „	9,280 „	93,84
19		$2^1/_2$ „	9,360 „	94,65

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass die 10- und 5procentige Salzsäure noch zu concentrirt ist, indem sie zu viel Zucker wieder zerstört.

Die Einwirkung der $3^1/_3$, 2 und $1^1/_3$ Procent enthaltenden Salzsäure nach $1^1/_2$ Stunden ist ziemlich gleich und es geht daraus hervor, dass man zur raschen Darstellung von Dextrose aus Stärke am besten 2procentige Salzsäure $1^1/_2$ Stunden wirken lässt.

Zur Verzuckerung im Grossen eignet sich das Verfahren nicht, da es dort zu schwierig wäre die Salzsäure zu entfernen, dagegen ist es nach dem Verfasser auf diese Art ganz besonders leicht, sich reine Dextrose zu verschaffen, da man die Salzsäure im Kleinen leicht mit Natronlauge abstumpfen kann und das gebildete Chlornatrium sich beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol leicht entfernen lässt.

Die Umwandlung von Dextrin in Traubenzucker soll nach einer vorläufigen Mittheilung von W. K. J. Schoor*) durch Kochsalz, doppeltkohlensaures Natron oder Glycerin, noch besser durch gleichzeitige Einwirkung von einem der genannten Salze und Glycerin in der Wärme und auch schon bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt werden.

*) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas **3**, 18. — Berichte der deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin **17**, Ref. 252.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Die Nachweisung des Stickstoffs in organischen Substanzen nach Lassaigne, die auf der Bildung von Cyan beim Erhitzen der Substanz mit metallischem Kalium beruht, und welche bisher für allgemein anwendbar galt, lässt, wie C. Gräbe*) mittheilt, den Stickstoff in Diazoverbindungen nicht erkennen. Der Grund liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in der leichten Zersetzbarkeit dieser Körper, welche wohl den Stickstoff schon entweichen lassen ehe das Kalium eingewirkt haben kann.

Nach Gräbe sind die Diazoverbindungen die einzigen Stickstoff enthaltenden Körper, von denen ein solches Verhalten bis jetzt bekannt ist. Bezüglich der von Jacobsen**) gemachten Angabe, dass auch bei Gegenwart von Schwefel die Reaction unsicher sei, bemerkt Gräbe, dass der Nachweis immer gelinge, wenn man nur eine genügende Quantität von Kalium anwende.

Zur Ausführung der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode bei leichtflüchtigen schwefelhaltigen Substanzen bemerken Victor Meyer und Otto Stadler***), dass derartige Körper sehr langsam und unter Vorlegung einer langen Schicht von chromsaurem Bleioxyd verbrannt werden müssen, weil andernfalls leicht Kohlenoxyd gebildet werden kann, welches als Stickstoff mit gemessen werden würde.

Der Anlass zu dieser Bemerkung ist die von den Verfassern in einem bestimmten Falle beobachtete Bildung von Kohlenoxyd bei einem Versuche, der nur angestellt wurde um zu constatiren, ob eine bestimmte Substanz Stickstoff enthalte oder nicht, und welcher bei ziemlich rasch geleiteter Verbrennung eine für Stickstoff gehaltene Gasmenge lieferte, die einem Stickstoffgehalt von 14 % entsprochen haben würde.

Da aber nach dem sonstigen Verhalten sich die Gegenwart des Stickstoffs als unwahrscheinlich erwies, wurde die Bestimmung noch einmal langsamer wiederholt und ergab fast kein Gas Das erst gebildete zeigte sich bei der Prüfung als Kohlenoxyd und entstand nach Ansicht der Verfasser durch die Einwirkung von nicht absorbirter schwefliger Säure auf Kohlensäure bei Gegenwart glühender Kupferspiralen.

---

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **17**, 1178.

) Vergl. diese Zeitschrift **21, 272.

***) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **17**, 1576.

Eine Methode zur Bestimmung der Halogene in den Seitenketten aromatischer Verbindungen hat K. F. Schulze*) auf das Verhalten dieser Körper zu einer alkoholischen Silbernitratlösung gegründet.

Es zersetzen sich nämlich Körper wie Benzylchlorid, Benzalchlorid etc., wenn sie einige Minuten lang mit einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zum Sieden erhitzt werden, in der Art, dass die in der Seitenkette vorhandenen Halogene vollständig als Halogensilber ausgeschieden werden.

Der Verfasser bringt bei der Ausführung der Bestimmung die abgewogene Substanz in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen**) mit der alkoholischen Silberlösung zusammen und erhitzt 5 Minuten lang zum Sieden. Statt dessen liesse sich voraussichtlich auch sehr gut eine kleine Druckflasche verwenden. Das ausgeschiedene Halogensilber sammelt Schulze in einem Gooch'schen Platintiegel mit durchlochtem und mit Asbest bedecktem Boden***), wäscht mit Alkohol, dann mit heissem, etwas salpetersäurehaltigem Wasser und dann wieder mit Alkohol aus. Man erhält dann den Niederschlag so trocken, dass man nach einem wenige Minuten dauernden Anwärmen über freier Flamme sofort zum gelinden Glühen erhitzen kann. Die ganze Analyse lässt sich nach Schulze auf diese Art in einer halben Stunde ausführen.

Halogenderivate, bei denen das Halogen nicht in einer Seitenkette vorhanden ist, werden bei der Behandlung mit alkoholischer Silbernitratlösung nicht zersetzt.

Als besonderen Vorzug der Methode hebt der Verfasser noch hervor, dass das erhaltene Halogensilber nicht durch Nitroproducte verunreinigt ist, wie es bei der Carius'schen Methode leicht in störender Weise der Fall sein kann.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Eine Methode zur Bestimmung der drei Xylole im Rohxylol hat Iw. Lewinstein†) angegeben. Dieselbe beruht darauf, dass bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure nur das Para- und Orthoxylol

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **17**, 1675.

**) Das Kühlerrohr muss so weit in den Kolbenhals reichen, dass die Dämpfe den Stopfen nicht erreichen.

***) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 333.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 444.

in die entsprechende Toluylsäure übergeführt wird, während das Metaxylol unangegriffen bleibt und ferner darauf, dass beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure sich aus dem Meta- und Orthoxylol Sulfosäuren bilden, das Paraxylol aber unangegriffen bleibt.

Bei der Bestimmung kocht man 100 cc des zu untersuchenden Oeles in einem Kolben mit 40 cc Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht und 60 *cc* Wasser unter fortwährendem Umschütteln eine halbe bis eine Stunde lang. Das Ende der Reduction erkennt man daran, dass keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Man trennt nun im Scheidetrichter die Säure von dem unangegriffenen Oele, wäscht dieses mit Natronlauge und destillirt es mit Dampf über. Das Destillat enthält ausser dem Metaxylol stets noch Kohlenwasserstoffe der Fettreihe. Nachdem man die Gesammtmenge der Kohlenwasserstoffe gemessen hat, schüttelt man dieselben 1/2 Stunde mit dem 1 1/2 fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure, wodurch das Metaxylol in eine Sulfosäure verwandelt und als solche gelöst wird. Seine Menge ergibt sich aus der Differenz der vorher gemessenen Kohlenwasserstoffmenge und der der paraffinartigen, ungelöst bleibenden Kohlenwasserstoffe.

Eine andere Portion des Oeles, ebenfalls von 100 *cc*, wird mit 120 *cc* concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde gut durchgeschüttelt, wobei das Ortho- und Metaxylol als Sulfosäuren in Lösung gehen, während das Paraxylol und die Paraffine unangegriffen bleiben. Man misst das Volumen des unangegriffenen Oeles und behandelt dies dann mit dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt. Das Paraxylol löst sich hierbei, die Paraffine dagegen nicht, und man erfährt durch Messung des Volumens desselben und Subtraction von dem vorher ermittelten Gasammtvolumen die Menge des Paraxylols.

Da man so die vorhandenen Mengen von Para- und Metaxylol, sowie von Paraffin kennt, so kann man durch Subtraction der Summen dieser drei Grössen von 100 die Menge des Orthoxylols finden. Eine directere Bestimmung lässt sich dadurch erreichen, dass man die bei der Behandlung mit Schwefelsäure erhaltenen Sulfosäuren in die Natronsalze überführt und durch Krystallisation das zuerst krystallisirende Orthosalz von dem viel leichter löslichen Metasalz trennt und dann aus dem Orthosalz einen directeren Anhalt für die Menge des Orthoxylols erhält.

Der Verfasser stellt eine Anzahl von Beispielen zusammen, in denen gleichzeitig der Siedepunkt und das specifische Gewicht angegeben sind,

und aus denen er den Schluss zieht, dass diese beiden Eigenschaften keinen sicheren Aufschluss über die Natur der Probe geben.

Gegenüber der eben beschriebenen Methode erhebt A. Reuter*) einige Bedenken, indem er darauf hinweist, dass einerseits das Metaxylol von Salpetersäure von der angegebenen Stärke**) oxydirt werde, wenn auch in viel geringerem Maasse als die beiden Isomeren desselben, und dass andererseits das Paraxylol von Schwefelsäure etwas angegriffen werde, so dass in beiden Fällen die zurückbleibenden Xylole zu gering gefunden werden müssen.

Ueber die Gehaltsbestimmung wässriger Glycerinlösungen hat W. Lenz vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift **19**, 297 eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er Tabellen mittheilt, um einerseits aus dem specifischen Gewicht, andererseits aus dem Brechungsexponenten, der mit Hülfe des Abbé'schen Refractometers bestimmt ist, die Concentration einer Glycerinlösung zu ermitteln.

Neuerdings sind nun von F. Strohmer***) und von G. Th. Gerlach †) ebenfalls Untersuchungen über die Eigenschaften wässriger Glycerinlösungen angestellt worden und zwar von ersterem über die Abhängigkeit des specifischen Gewichtes und Brechungsvermögens von der Concentration, von letzterem über das specifische Gewicht der Glycerinlösungen, die Volumenveränderungen des Glycerins und seiner Lösungen durch Wärme, die Siedetemperaturen der Glycerinlösungen und die Dampfspannungen der Glycerinlösungen bei 100°.

Die Arbeiten Strohmer's sind, wie die Eröffnung eines bei der Wiener Akademie hinterlegten Schreibens††) zeigt, bereits im Jahre 1878 begonnen. Die ausführliche Mittheilung der nunmehr erhaltenen Werthe stimmt mit Ausnahme der Versuchstemperatur in allen Punkten so vollkommen mit der, dem Verfasser wohl nicht bekannten (wenigstens nirgends erwähnten) Lenz'schen Arbeit überein, dass ich mich hier auf die Wiedergabe der Tabelle beschränken und bezüglich der Einzelheiten auf das Original verweisen kann.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 2028.

**) Bei grösserer Verdünnung lassen sich die beiden anderen Xylole nicht völlig entfernen.

***) Monatshefte für Chemie **5**, 55. Vom Verfasser eingesandt.

†) Chemische Industrie 1884 No. 9. Vom Verfasser eingesandt.

††) Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Classe, 1883 pag. 238.

Gewichts-Procente Glycerin.	Spec. Gewicht bei 17,5° C.	n_D, bei 17,5° C.	Gewichts-Procente Glycerin.	Spec. Gewicht bei 17,5° C.	n_D, bei 17,5° C.
100	1,262	1,4727	74	1,193	1,4336
99	1,259	1,4710	73	1,190	1,4319
98	1,257	1,4698	72	1,188	1,4308
97	1,254	1,4681	71	1,185	1,4291
96	1,252	1,4670	70	1,182	1,4274
95	1,249	1,4653	69	1,179	1,4257
94	1,246	1,4636	68	1,176	1,4240
93	1,244	1,4625	67	1,173	1,4223
92	1,241	1,4608	66	1,170	1,4206
91	1,239	1,4596	65	1,167	1,4189
90	1,236	1,4579	64	1,163	1,4167
89	1,233	1,4563	63	1,160	1,4150
88	1,231	1,4551	62	1,157	1,4133
87	1,228	1,4534	61	1,154	1,4116
86	1,226	1,4523	60	1,151	1,4099
85	1,223	1,4506	59	1,149	1,4087
84	1,220	1,4489	58	1,146	1,4070
83	1,218	1,4478	57	1,144	1,4059
82	1,215	1,4461	56	1,142	1,4048
81	1,213	1,4449	55	1,140	1,4036
80	1,210	1,4432	54	1,137	1,4019
79	1,207	1,4415	53	1,135	1,4008
78	1,204	1,4398	52	1,133	1,3997
77	1,202	1,4387	51	1,130	1,3980
76	1,199	1,4370	50	1,128	1,3969
75	1,196	1,4353			

In einer weiteren Arbeit hat Strohmer*) eine Tabelle mitgetheilt, um auch auf Grund seiner eben angeführten Tabelle aus den bei einer anderen als der Normaltemperatur bestimmten Brechungsexponenten doch die Concentration der Lösung finden zu können, wenn man direct danach bei derselben Temperatur den Brechungsindex von reinem Wasser bestimmt. Da diese Tabelle nach des Verfassers Angabe auf Grund des von Lenz (diese Zeitschrift **19**, 303) aufgestell-

*) Organ des Central-Vereins für Rübenzucker-Industrie in der österr.-ung. Monarchie **22**, Märzheft. Vom Verfasser eingesandt.

ten Verfahrens ausgearbeitet ist, so begnüge ich mich auch hier mit der Wiedergabe der Tabelle.

Tabelle
zur Gehaltsbestimmung reiner, wässeriger Glycerinlösungen mittelst ihrer Brechungsexponenten für die Beobachtungs- (Instrument- resp. Luft-) Temperatur von 12,5—22,5° C.

Gewichts-Procente Glycerin.	Spec. Gewicht bei 17,5° C.	n(D) der Glycerinlösung —n(D) des Wassers bei 12,5—22,5° C.	Gewichts-Procente Glycerin.	Spec. Gewicht bei 17,5° C.	n(D) der Glycerinlösung — n(D) des Wassers bei 12,5—22,5° C.
100	1,262	0,1396	74	1,193	0,1005
99	1,259	0,1379	73	1,190	0,0988
98	1,257	0,1367	72	1,188	0,0977
97	1,254	0,1350	71	1,185	0,0960
96	1,252	0,1339	70	1,182	0,0943
95	1,249	0,1322	69	1,179	0,0926
94	1,246	0,1305	68	1,176	0,0909
93	1,244	0,1294	67	1,173	0,0892
92	1,241	0,1277	66	1,170	0,0875
91	1,239	0,1265	65	1,167	0,0858
90	1,236	0,1247	64	1,163	0,0836
89	1,233	0,1232	63	1,160	0,0819
88	1,231	0,1220	62	1,157	0,0802
87	1,228	0,1203	61	1,154	0,0785
86	1,226	0,1192	60	1,151	0,0768
85	1,223	0,1175	59	1,149	0,0756
84	1,220	0,1158	58	1,146	0,0739
83	1,218	0,1147	57	1,144	0,0728
82	1,215	0,1130	56	1,142	0,0717
81	1,213	0,1118	55	1,140	0,0705
80	1,210	0,1101	54	1,137	0,0688
79	1,207	0,1084	53	1,135	0,0677
78	1,204	0,1067	52	1,133	0,0666
77	1,202	0,1056	51	1,130	0,0649
76	1,199	0,1039	50	1,128	0,0638
75	1,196	0,1022			

Die Untersuchungen von Gerhardt sind mit reinem Glycerin angestellt, welches der Verfasser aus reinem, sogenanntem doppelt destillirtem Glycerin von 1,23 specifischem Gewicht dadurch herstellte, dass

er es in einer Glasretorte so lange einkochte bis der Siedepunkt constant blieb. Es trat dies bei einer Temperatur von 290° C. (corrigirt) ein*). Der in der Retorte verbleibende Rückstand wurde zu den folgenden Versuchen benutzt.

Das specifische Gewicht des reinen Glycerins fand Gerlach durch Abwägen eines hydrostatischen Senkkörpers in dem Glycerin bei 15° C., bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, gleich 1,2653**).

Von diesem reinen Glycerin stellte nun der Verfasser Lösungen von bekanntem Gehalte her, indem er verschiedene Mengen zusammen abwog und zwar so, dass das Gewicht der Mischung jedesmal 300 *g* betrug.

Er beobachtete dabei die bei der Mischung eintretende Temperaturerhöhung und die Gesammtvolumenverminderung und stellte die Beobachtungsresultate in zwei Tabellen zusammen, auf deren Wiedergabe ich hier verzichten muss. Die grösste Erwärmung beträgt etwa 5° und tritt ein, wenn 58 Gewichtstheile Glycerin mit 42 Gewichtstheilen Wasser gemischt werden, und die grösste Contraction beträgt etwa 1,1 % des ursprünglichen Gesammtvolumens und tritt ein beim Vermischen von 57 Gewichtstheilen Glycerin und 43 Gewichtstheilen Wasser. Ueberhaupt besteht offenbar ein ziemlich naher Zusammenhang zwischen der Erwärmung und der Contraction.

Mit den so hergestellten um je 10 % auseinander liegenden Lösungen führte der Verfasser nun Bestimmungen des specifischen Gewichts bei 15° C. und bei 20° C., sowie des Siedepunkts bei 760 *mm* und der Dampfspannung bei 100° C. aus. Aus den hierbei gewonnenen Versuchsresultaten wurde auf graphischem Wege die folgende Tabelle erhalten.

---

*) Dieser Siedepunkt des reinen Glycerins stimmt genau mit dem von Mendelejeff angegebenen.

**) Mendelejeff fand Wasser von 4° = 1 gesetzt, bei 15° 1,26358, rechnet man dies auf Wasser von 15° um, so erhält man 1,26468.

Gewichtstheile Glycerin in 100 Theilen der Lösung.	Gewichtstheile Glycerin bei 100 Theilen Wasser.	Specifisches Gewicht der Glycerinlösungen. bei 15° C., Wasser von 15° C. = 1.	bei 20° C., Wasser von 20° C. = 1.	Siedetemperatur bei 760 *mm* Barometerstand.	Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100° C. Verminderte Spannkraft gegen Wasserdampf.	Spannkraft bei 760 *mm* Barometerstand.
				Grade C.	*mm*	*mm*
100	Glycerin	1,2653	1,2620	290	696	64
99	9900	1,2628	1,2594	239	673	87
98	4900	1,2602	1,2568	208	653	107
97	3233,333	1,2577	1,2542	188	634	126
96	2400	1,2552	1,2516	175	616	144
95	1900	1,2526	1,2490	164	598	162
94	1566,666	1,2501	1,2464	156	580	180
93	1328,571	1,2476	1,2438	150	562	198
92	1150	1,2451	1,2412	145	545	215
91	1011,111	1,2425	1,2386	141	529	231
90	900	1,2400	1,2360	138	513	247
89	809,090	1,2373	1,2333	135	497	263
88	733,333	1,2346	1,2306	132,5	481	279
87	669,231	1,2319	1,2279	130,5	465	295
86	614,286	1,2292	1,2252	129	449	311
85	566,666	1,2265	1,2225	127,5	434	326
84	525	1,2238	1,2198	126	420	340
83	488,235	1,2211	1,2171	124,5	405	355
82	455,555	1,2184	1,2144	123	390	370
81	426,316	1,2157	1,2117	122	376	384
80	400	1,2130	1,2090	121	364	396
79	376,190	1,2102	1,2063	120	352	408
78	354,500	1,2074	1,2036	119	341	419
77	334,782	1,2046	1,2009	118,2	330	430
76	316,666	1,2018	1,1982	117,4	320	440
75	300	1,1990	1,1955	116,7	310	450
74	284,615	1,1962	1,1928	116	300	460
73	270,370	1,1934	1,1901	115,4	290	470
72	257,143	1,1906	1,1874	114,8	280	480
71	244,828	1,1878	1,1847	114,2	271	489
70	233,333	1,1850	1,1820	113,6	264	496
65	185,714	1,1710	1,1685	111,3	227	533
60	150	1,1570	1,1550	109	195	565
55	122,222	1,1430	1,1415	107,5	167	593
50	100	1,1290	1,1280	106	142	618
45	81,818	1,1155	1,1145	105	121	639
40	66,666	1,1020	1,1010	104	103	657

Gewichtstheile Glycerin in 100 Theilen der Lösung.	Gewichtstheile Glycerin bei 100 Theilen Wasser.	Specifisches Gewicht der Glycerinlösungen. bei 15° C., Wasser von 15° C. = 1.	bei 20° C., Wasser von 20° C. = 1.	Siedetemperatur bei 760 *mm* Barometerstand.	Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100° C. Verminderte Spannkraft gegen Wasserdampf.	Spannkraft bei 760 *mm* Barometerstand.
				Grade C.	*mm*	*mm*
35	53,846	1,0885	1,0875	103,4	85	675
30	42,857	1,0750	1,0740	102,8	70	690
25	33,333	1,0620	1,0610	102,3	56	704
20	25	1,0490	1,0480	101,8	43	717
10	11,111	1,0245	1,0235	100,9	20	740
0	0	1,0000	1,0000	100	0	760

Hierzu ist zu bemerken, dass die Siedepunktsbestimmungen mit etwa 225 *g* Substanz in einem 300 *cc* fassenden Kolben ausgeführt wurden, auf welchen, um eine gleichmässige Concentration einzuhalten, ein Rückflusskühler aufgesetzt war. Das Thermometer tauchte in die Flüssigkeit ein und zwar bis + 30°, bis + 60° war es von den 100° heissen Wasserdämpfen umgeben und ragte vom Theilstrich 70 an aus dem Stopfen des Kolbens heraus. Bezüglich der weiteren Betrachtungen über den Zusammenhang der Concentration und Siedetemperatur verweise ich auf das Original. Die Bestimmung der Dampfspannung wurde mit einem im nächsten Hefte näher zu besprechenden Vaporimeter ausgeführt, welches auch für viele andere Zwecke verwendbar ist. Dasselbe gestattet eine Gehaltsbestimmung des Glycerins selbst mit relativ recht kleinen Quantitäten der Mischung.

Schliesslich studirte Gerlach auch noch den Einfluss der Wärme auf das Volumen des reinen Glycerins und das seiner Lösungen. Die beiden folgenden Tabellen geben die Resultate dieser Versuchsreihen an.

Volumenveränderung des reinen Glycerins.

Cels.		Cels.		Cels.	
bei 0°	= 10000	bei 100°	= 10530	bei 200°	= 11245
„ 10°	= 10045	„ 110°	= 10590	„ 210°	= 11330
„ 20°	= 10090	„ 120°	= 10655	„ 220°	= 11415
„ 30°	= 10140	„ 130°	= 10720	„ 230°	= 11500
„ 40°	= 10190	„ 140°	= 10790	„ 240°	= 11585
„ 50°	= 10240	„ 150°	= 10860	„ 250°	= 11670
„ 60°	= 10295	„ 160°	= 10930	„ 260°	= 11755
„ 70°	= 10350	„ 170°	= 11005	„ 270°	= 11840
„ 80°	= 10410	„ 180°	= 11080	„ 280°	= 11925
„ 90°	= 10470	„ 190°	= 11160	„ 290°	= 12010

Volumenveränderungen des Glycerins und seiner wässerigen Lösungen durch die Wärme.

Das Volumen bei 0° C. = 10000.

bei	Wasser	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	Glycerin
0° C.	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
10° „	10001	10010	10020	10025	10030	10034	10038	10042	10043	10045	10045
20° „	10016	10030	10045	10058	10067	10076	10084	10091	10092	10095	10090
30° „	10042	10059	10078	10097	10111	10124	10133	10143	10144	10148	10140
40° „	10076	10095	10117	10143	10160	10175	10184	10195	10197	10202	10190
50° „	10118	10137	10160	10193	10211	10229	10237	10246	10249	10255	10240
60° „	10168	10188	10214	10247	10266	10285	10295	10304	10305	10311	10295
70° „	10226	10245	10271	10302	10325	10343	10353	10362	10364	10367	10350
80° „	10290	10307	10335	10365	10385	10404	10412	10421	10425	10424	10410
90° „	10359	10372	10402	10431	10450	10467	10473	10481	10485	10481	10470
100° „	10428	10441	10475	10502	10518	10534	10540	10547	10550	10542	10530
Volumen bei der Siedetemperatur.	10428 100° C.	10448 100,9° C.	10487 101,8° C.	10522 102,8° C.	10545 104° C.	10577 106° C.	10600 109° C.	10640 113,3° C	10698 121° C.	10797 138° C.	12010 290° C.

Zur Gehaltsbestimmung wässriger Rohrzuckerlösungen hat F. **Strohmer***) in gleicher Weise wie zur Gehaltsermittelung von Glycerinlösungen**) die Bestimmung des Brechungsexponenten mit Hülfe des Abbé'schen Refractometers empfohlen. Da die Methode in jeder Hinsicht dieselbe ist, so kann ich mich darauf beschränken, die Tabelle über den Zusammenhang von Procentgehalt, specifischem Gewicht und Brechungsexponent für 17,5° C., welche der Verfasser aus seinen Versuchen berechnet hat, anzuführen.

Tabelle über Gehalt, specifisches Gewicht und Brechungsexponenten reiner wässeriger Rohrzuckerlösungen.

Gewichts-Procente Zucker.	Spec. Gewicht bei 17,5° C.	n D. bei 17,5° C.	Gewichts-Procente Zucker.	Spec. Gewicht bei 17,5° C.	n D) bei 17,5° C.
1	1,0040	1,3355	26	1,1106	1,3703
2	1,0080	1,3368	27	1,1153	1,3719
3	1,0120	1,3381	28	1,1200	1,3734
4	1,0160	1,3394	29	1,1247	1,3750
5	1,0200	1,3407	30	1,1295	1,3765
6	1,0240	1,3420	31	1,1343	1,3781
7	1,0281	1,3433	32	1,1391	1,3797
8	1,0322	1,3447	33	1,1440	1,3812
9	1,0363	1,3460	34	1,1490	1,3829
10	1,0404	1,3474	35	1,1540	1,3845
11	1,0446	1,3487	36	1,1590	1,3862
12	1,0488	1,3501	37	1,1641	1,3878
13	1,0530	1,3515	38	1,1692	1,3895
14	1,0572	1,3529	39	1,1743	1,3912
15	1,0614	1,3542	40	1,1794	1,3928
16	1,0657	1,3557	41	1,1846	1,3946
17	1,0700	1,3571	42	1,1898	1,3963
18	1,0744	1,3585	43	1,1951	1,3980
19	1,0788	1,3599	44	1,2004	1,3997
20	1,0832	1,3614	45	1,2057	1,4015
21	1,0877	1,3628	46	1,2111	1,4032
22	1,0922	1,3643	47	1,2165	1,4050
23	1,0967	1,3658	48	1,2219	1,4068
24	1,1013	1,3673	49	1,2274	1,4086
25	1,1059	1,3688	50	1,2329	1,4105

*) Organ des Central-Vereins für Rübenzucker-Industrie in der österr.-ung. Monarchie 21, Decemberheft; vom Verfasser eingesandt.

**) Siehe dieses Heft p. 106.

Kann die Bestimmung nicht bei der Normaltemperatur (17,5°) ausgeführt werden, so kann man, wie ebenfalls bei der Glycerinbestimmung mitgetheilt ist, auch durch die Bestimmung der Refractionsdifferenz der fraglichen Zuckerlösung und reinen Wassers bei einer anderen Temperatur doch den Zuckergehalt ermitteln.

Auch für diesen Fall theilt Strohmer*) eine besondere Tabelle mit, die ich hier folgen lasse

Tabelle zur Gehaltsbestimmung reiner, wässeriger Rohrzuckerlösungen mittelst ihrer Brechungsexponenten für die Beobachtungs- (Instrument- respective Luft-) Temperatur von 12,5—22,5° C.

Gewichts-Procente Zucker.	Spec. Gewicht bei 17,5° C.	$n_{(D)}$ der Zuckerlösung — $n_{(D)}$ des Wassers bei 12,5—22,5° C.	Gewichts-Procente Zucker.	Spec. Gewicht bei 17,5° C.	$n_{(D)}$ der Zuckerlösung — $n_{(D)}$ des Wassers bei 12,5—22,5° C.
1	1,0040	0,0024	26	1,1106	0,0372
2	1,0080	0,0037	27	1,1153	0,0388
3	1,0120	0,0050	28	1,1200	0,0403
4	1,0160	0,0063	29	1,1247	0.0419
5	1,0200	0,0076	30	1,1295	0,0434
6	1,0240	0,0089	31	1,1343	0,0450
7	1,0281	0,0102	32	1,1391	0,0466
8	1,0322	0,0116	33	1,1440	0,0481
9	1,0363	0,0129	34	1,1490	0,0498
10	1,0404	0,0143	35	1,1540	0,0514
11	1,0446	0,0156	36	1,1590	0,0531
12	1,0488	0,0170	37	1,1641	0,0547
13	1,0539	0,0184	38	1,1692	0,0564
14	1,0572	0,0198	39	1,1743	0,0581
15	1,0614	0,0211	40	1,1794	0,0597
16	1,0657	0,0226	41	1,1846	0,0615
17	1,0700	0,0240	42	1,1898	0,0632
18	1,0744	0,0254	43	1,1951	0,0649
19	1,0788	0,0268	44	1,2004	0,0666
20	1,0832	0,0283	45	1,2057	0,0684
21	1,0877	0,0297	46	1,2111	0.0701
22	1,0922	0,0312	47	1,2165	0,0719
23	1,0967	0,0327	48	1,2219	0,0737
24	1,1013	0,0342	49	1,2274	0,0755
25	1,1059	0,0357	50	1,2329	0,0774

*) Organ des Central-Vereins für Rübenzucker-Industrie in der österr.-ung. Monarchie 22, Märzheft; vom Verfasser eingesandt.

Ueber die Circularpolarisation des Rohrzuckers hat B. Tollens*) neuerdings Versuche angestellt, die namentlich den Zweck hatten festzustellen, in welcher Weise die specifische Drehung des Rohrzuckers in sehr verdünnten Lösungen mit der Concentration variirt.

Die früheren Versuche des Verfassers mit concentrirteren Lösungen hatten zu dem Resultate geführt, dass die specifische Drehung mit steigender Concentration abnimmt und er hatte aus seinen Beobachtungen die Formel

$$(\alpha) D = 66{,}386^{0} + 0{,}015035\,P - 0{,}0003986\,P^2 \text{**)}$$

abgeleitet.

Hesse hat früher für sehr verdünnte Zuckerlösungen (von 1—3 % Zuckergehalt) eine specifische Drehung (α) D = 68⁰ gefunden, was ein starkes Steigen der specifischen Rotation bei sehr verdünnten Lösungen angedeutet haben würde.

Tollens gibt an, dass er deshalb früher mit ganz verdünnten Lösungen gar keine Bestimmungen ausgeführt habe, weil die damaligen Instrumente keine hinreichend genaue Messung erlaubt hätten.

Bei den nunmehr vervollkommneten Instrumenten trat er neuerdings auch an diese Aufgabe heran. Er prüfte zunächst die verschiedenen neueren Instrumente.

Bei dem Laurent'schen fand er, dass die direct auf einander folgenden Einstellungen sehr gut unter einander übereinstimmten, dass aber in Folge der, schon von Landolt***) hervorgehobenen Inconstanz der Natronflamme die nach einiger Zeit wiederholten Ablesungen bis zu fünf Minuten von den früheren differiren können.

Der Landolt'sche Apparat mit Lippich'schem Polarisator†) lässt dies durch die jedesmalige Nullpunktseinstellung zwar vermeiden, doch konnte Tollens kein hinreichend klares Gesichtsfeld für ganz genaue Einstellungen erhalten.

Die besten Resultate fand er mit einem mit Laurent'schem Polarisator versehenen Landolt'schen Apparate.

Die auf diese Weise erhaltenen Werthe stimmen auch für ganz verdünnte Lösungen mit der oben angegebenen Formel recht gut über-

*) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. zu Berlin **17**; vom Verfasser eingesandt.

**) P bedeutet den Procentgehalt der Lösung an Zucker.

***) Vergl. diese Zeitschr. **22**, 542.

†) Vergl. diese Zeitschr. **22**, 542.

ein, so dass kein Grund vorliegt, für sehr verdünnte Lösungen eine andere Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Concentration anzunehmen.

Demnach ist (α) D für P = 0 (also bei unendlicher Verdünnung) = 66,386°; für P = 10 % ist (α) D = 66,496°; bei P = 18,8598 erreicht (α) D den höchsten Werth, nämlich 66,528° und geht dann bei P = 37,7196 auf 66,386° und bei P = 100 auf 63,903° zurück.

Zur Bestimmung des Stärkegehaltes in der Gerste und in anderen Getreidearten schlagen H. Bungener und L. Fries*) vor, die betreffenden fein gemahlenen Körner (statt wie bisher üblich unter Druck bei 135° mit Wasser), mit einer 1 procentigen Lösung von Salicylsäure in Wasser bei Siedetemperatur auszuziehen, und zwar sollen 4—5 *g* mit 150 *cc* Lösung 3/4 Stunden lang gekocht werden.

Es soll auf diese Art alle Stärke in Lösung gehen und sie kann dann in der heiss filtrirten Flüssigkeit leicht durch Salzsäure völlig in Dextrose umgewandelt und als solche bestimmt werden.

C. O'Sullivan**) gibt zur Bestimmung der Stärke in Getreidearten eine Methode an, die darin besteht, dass zunächst durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln alle etwa störenden Substanzen entfernt werden und dann die Stärke durch Diastase in Lösung gebracht und von der Cellulose abfiltrirt wird.

Von dieser Lösung wird nun das specifische Gewicht, die Drehung und das Reductionsvermögen bestimmt. Letzteres ergibt die Maltose; die Drehung gibt, wenn die Maltose bekannt ist, das Dextrin, und das specifische Gewicht dient zur Controle, ob nicht noch andere Körper, z. B. das ziemlich schwer zu entfernende α-Amylan, vorhanden sind, eventuell sind diese noch zu bestimmen und ist ihr Einfluss auf die Drehung mit zu berücksichtigen. Die Maltose wird auf Stärke umgerechnet und die gefundene Dextrinmenge direct addirt, um den Gehalt an ursprünglich vorhandener Stärke zu finden.

Der Verfasser hat durch besondere Versuche nachgewiesen, dass, wenn man in der von ihm angegebenen Weise operirt, die vor der Diastaselösung benutzten Lösungsmittel ohne Einwirkung auf Stärke sind, dass der nach der Einwirkung der Diastase gebliebene Rückstand

*) Repertorium der analytischen Chemie **3**, 78.

) Journal of the chemical society **45, 1.

keine Stärke mehr enthält und dass die zur Bestimmung der Stärke schliesslich benutzte Lösung keine andere als aus der Stärke stammende reducirende und optisch active Körper enthält, oder doch nur solche, deren Bestimmung und Berücksichtigung leicht gelingt.

O'Sullivan behandelt die vorher auf einer Kaffeemühle fein gemahlenen Substanz (etwa 5 *g*) in einer weithalsigen, 100—120 *cc* fassenden Flasche zunächst mit so viel Alkohol von 0,82 specifischem Gewicht, dass sie damit durchtränkt ist, fügt dann 20—25 *cc* Aether zu, verkorkt die Flasche, lässt den Aether einige Stunden unter zeitweiligem Umschütteln einwirken und decantirt ihn dann durch ein Filter. Man wäscht mehrmals mit Aether aus, den man durch dasselbe Filter abgiesst und behandelt nun den Rückstand in der Flasche einige Stunden lang bei 35—38° mit 80—90 *cc* Alkohol von 0,90 specifischem Gewicht.

Die alkoholische Lösung wird nun durch das erst benutzte Filter decantirt und der Rückstand mehrmals mit Alkohol von gleicher Stärke ausgewaschen. Der Inhalt der Flasche und die etwa auf das Filter gelangten Theile werden nun mit Wasser in ein etwa 500 *cc* fassendes Becherglas gespült und dieses fast ganz mit Wasser gefüllt. Nach 24 Stunden ist die überstehende Flüssigkeit klar und kann nach und nach durch ein Filter abgegossen werden. Die Flüssigkeit filtrirt klar, aber bei Gerste und Hafer ausserordentlich langsam, während Malz, Weizen, Roggen, Mais und Reis keine besonders lange Zeit erfordern. Der Rückstand wird dann mehrfach mit Wasser von 35—38° C. gewaschen, was jedoch bei Gerste und Hafer nie eine völlige Entfernung des bei dieser Temperatur nur schwierig löslichen α-Amylans bewirkt.

Man bringt nun sorgfältig alles Ungelöste mit Hülfe der Spritzflasche in ein 100 *cc* fassendes Becherglas und sorgt, dass man dazu nicht mehr als 40—45 *cc* Flüssigkeit gebraucht.

Man kocht nun einige Minuten im Wasserbad, um die Stärke zu verkleistern und rührt dabei gut um, lässt noch im Wasserbade auf 62—63° abkühlen und fügt 0,025—0,035 *g* in Wasser gelöste Diastase hinzu.*) Schon nach kurzer Zeit ist die Stärke vollkommen gelöst und

*) Zur Bereitung der Diastase werden 2—3 Kilo fein gemahlenes Gerstenmalz mit so viel Wasser eingeweicht, dass sie eben bedeckt sind. Nach 3 oder 4 Stunden wird die Flüssigkeit mittelst einer Filterpresse abgepresst und, wenn sie nicht ganz klar ist, filtrirt. Die klare Lösung wird so lange mit Alkohol von 0,83 specifischem Gewicht versetzt, als noch ein flockiger Niederschlag

in Dextrin oder Maltose umgewandelt, doch ist es durchgängig besser, die Digestion bei 62—63° eine Stunde lang fortzusetzen, da die Lösung dann besser filtrirt. Nach dieser Zeit kocht man den Inhalt des Becherglases 8—10 Minuten lang und filtrirt in ein 100 *cc*-Kölbchen. Der Rückstand wird ausgewaschen und das Waschwasser eventuell wieder eingedampft, so dass das Gesammtvolumen bei 15,5° C. 100 *cc* beträgt. Man hat dann eine zur Vornahme der Bestimmungen fertig vorbereitete Lösung.

Bei der soeben beschriebenen Behandlung soll der Aether die Fette, der Alkohol die Zuckerarten, Eiweisskörper u. s. w. und das Wasser die Amylane etc. entfernen, so dass (ausser eventuell einem kleinen Reste dieser letzten Körper) nur die aus der Stärke gebildeten Stoffe in der zuletzt erhaltenen Lösung sich befinden.

Zum Schlusse will ich als Beispiel die Daten einer Stärkebestimmung von Gerste anführen und bemerke dabei, dass meist oder wenigstens häufig gar kein Amylan in der letzten Lösung vorhanden ist und man dann eine noch viel einfachere Berechnung hat.

5 *g* Gerstenmehl gaben nach einer Behandlung mit 0,03 *g* Diastase 100 *cc* Lösung von 1,00395 spec. Gewicht und es enthielt somit diese Lösung 2,539 *g* feste Bestandtheile. 9,178 *g* dieser Lösung reducirten 0,241 *g* Kupferoxyd und eine 200 *mm* lange Schicht gab mit einem Ventzke-Soleil-Scheibler'schen Saccharimeter eine Rechtsdrehung von 21,1 Theilstrichen.

Aus der Reduction berechnet sich, dass 0,1748 *g* Maltose in den 0,179 *g* der Lösung oder 1,923 *g* in 100 *cc* enthalten sind.

Aus dem optischen Drehungsvermögen der Maltose $[\alpha]_j = +154^0$ ($[\alpha]_D = +139^0$) und dem des Dextrins $[\alpha]_j = +222^0$ ($[\alpha]_D = +200,4^0$) ergibt sich, dass je 1 *g* Maltose in 100 *cc* Lösung eine Drehung von 8,02 Theilstrichen des erwähnten Instruments und 1 *g* Dextrin in 100 *cc* Lösung eine solche von 11,56 Theilstrichen veranlasst.

---

entsteht, sobald aber die Flüssigkeit selbst milchig trübe wird, unterlässt man weiteren Zusatz von Alkohol. Der Niederschlag wird mit Alkohol von 0,86 bis 0,88 specifischem Gewichte ausgewaschen, mit absolutem Alkohol entwässert, in einem Tuch so viel als möglich ausgepresst und dann neben Schwefelsäure im Vaccum getrocknet. Das so gewonnene, weisse, zerreibliche, in Wasser leicht lösliche Pulver behält seine Wirksamkeit lange Zeit.

Demnach sind

1,923 × 8,02 = 15,422 Theilstriche der Drehung durch Maltose veranlasst und 21,1 — 15,422 = 5,678 durch Dextrin;

11,56 : 5,678 = 1 : x ergibt die Zahl des vorhandenen Dextrins = 0,491 *g*.

Es waren also in den 100 *cc*

1,923 *g* Maltose,
0,491 *g* Dextrin,
0,030 *g* Diastase,
also 2,444 *g* im Ganzen.

Das spec. Gewicht ergibt 2,539 *g* feste Körper.

Der Rest war α-Amylan, wie speciell nachgewiesen wurde durch Eindampfen einer bestimmten Portion, Versetzen mit Alkohol von 0,84 specifischem Gewicht und Salzsäure, wodurch ein flockiger Niederschlag entstand.

Durch Umrechnen der Maltose auf Stärke erhält man 1,822 *g*, addirt man dazu das Dextrin 0,491 *g*, so erhält man im Ganzen 2,313 *g* Stärke oder 46,26 %.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Untersuchung von Wasser. Die Bestimmung der Härte eines Wassers mittelst Seifenlösung leidet bekanntlich an dem Uebelstand, dass letztere wenig haltbar ist. Eine haltbare Seifenlösung*) will W. J. Dibdin**) nach folgender Vorschrift hergestellt haben: Nach Wanklyn's Vorgang wird beste spanische Seife in Methylalkohol aufgelöst, welcher mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist. Die Lösung wird mit starkem Ammoniak deutlich alkalisch gemacht und

*) Vergleiche diese Zeitschrift **22**, 600.

) Chemical News **44, 303.

dann wie gewöhnlich eingestellt. Durch Zugabe des Ammoniaks soll die Zersetzung der Lösung verhindert werden. Solche im Dunkeln aufbewahrte Seifenlösung hielt nach dem Verfasser ihren Titer über zwei Jahre lang. Otto Hehner*) verwirft Seifenlösung zur Bestimmung der Härte gänzlich. Er verwendet, wie Andere**) und besonders Mohr vor ihm, zur Härtebestimmung titrirte Säure. Zur Ausführung des Hehner'schen Verfahrens sind erforderlich: 1) Säurelösung. 20 *cc* Normal-Schwefelsäure (49 *g* H_2SO_4 im Liter) werden auf 1 *l* mit Wasser verdünnt. 2) Natron; 1,06 *g* reines, frisch geglühtes Natriumcarbonat werden in Wasser zu 1 *l* gelöst. 1 *cc* Säurelösung sättigt 0,001 *g* Calciumcarbonat, während 1 *cc* Natron dieselbe Menge Calcium- oder eine äquivalente Menge Magnesiumcarbonat fällt. Gleiche Volumina der beiden Lösungen neutralisiren einander. Die Bestimmung der vorübergehenden Härte geschieht wie bei Mohr, indem man 100 *cc* Wasser mit Phenacetolin, Methylorange oder Cochenillelösung***) versetzt, nahe zum Kochen erhitzt und mit der Säure neutralisirt. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter der letzteren entspricht einem Grade temporärer Härte. Zu weiteren 100 *cc* des zu untersuchenden Wassers wird nun von der titrirten Sodalösung in reichlichem Ueberschuss — viel mehr als nöthig, um die löslichen Kalk- und Magnesia-Salze zu zersetzen — zugegeben†) und die Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne††) verdunstet. Der Rückstand wird mit wenig frisch gekochtem destillirtem Wasser aufgenommen, durch ein sehr kleines Filter filtrirt, drei bis vier mal mit sehr wenig Wasser gewaschen, und die klare Lösung heiss mit der Säure titrirt. Zieht man die Anzahl Cubikcentimeter verbrauchter Säure von denjenigen der zugegebenen Sodalösung ab, so entspricht die Differenz der bleibenden Härte. Die Methode empfiehlt sich besonders bei magnesiareichen Wassern.

Zur Bestimmung der Erdalkalien in solchen Wassern, welche nur Bicarbonate enthalten, versetzt Aug. Houzeau†††) 100 *cc* Wasser mit

---

*) The Analyst **8**, 77.

) Siehe z. B. diese Zeitschrift **22, 601.

***) Der Verfasser zieht Phenacetolin vor (roth in alkalischer, gelb in saurer Lösung), vergleiche diese Zeitschrift **21**, 557.

†) Gewöhnlich genügen so viel Cubikcentimeter als Theile Verdunstungsrückstand in 100 000 Theilen des Wassers vorhanden sind.

††) Um die Magnesia körnig und leicht auswaschbar zu erhalten.

†††) Comptes rendus **95**, 1064.

1 *cc* alkoholischer Cochenillelösung (auf welche freie Kohlensäure keine Einwirkung hat) und fügt tropfenweise titrirte Oxalsäurelösung (1 *cc* = 10 *mg* CO_2) bis zur stabilen Gelbfärbung zu. Das Volumen der verbrauchten Oxalsäurelösung entspricht derjenigen Menge Kohlensäure, welche zur Bildung neutraler Salze der Basen erforderlich ist. Wird der abgeschiedene oxalsaure Kalk auf einem Filter gesammelt und seine Menge volumetrisch mit Kaliumpermanganat bestimmt, so lässt sich durch entsprechende Rechnung leicht die Menge der im Wasser an Kohlensäure gebundenen Magnesia finden. Bei Abwesenheit von Carbonaten der Alkalien sind die Resultate genau.*) Sind neben den Bicarbonaten auch Sulfate zugegen, so muss man dem zu prüfenden Wasser sein gleiches Volumen mit Kohlensäure gesättigten Alkohol zusetzen, durch welchen der Gyps entfernt, die Bicarbonate aber nicht gefällt werden. Nach dem Absetzen des Gypses decantirt oder filtrirt man, verdünnt 100 *cc* der klaren Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen destillirten Wassers und titrirt wie oben beschrieben.

Seinen früheren Arbeiten über Bestimmung der organischen Substanz in Trinkwassern**) hat J. W. Mallet einen zweiten Theil***) folgen lassen, in welchem praktisch erprobte Verbesserungen derjenigen Methoden angegeben sind, welche im ersten Theile vergleichend bearbeitet worden waren. Bei dem Verbrennungsprocess nach Frankland und Armstrong†), bei welchem bekanntlich in dem von Salpetersäure, beziehungsweise salpetriger Säure und Ammoniak, befreiten Wasser der organische Kohlenstoff und Stickstoff elementaranalytisch im Verdunstungsrückstande bestimmt wird, nimmt Mallet die Verdunstung des zu untersuchenden Wassers im Vacuum vor††), wobei die Temperatur des Untersuchungsobjectes wenig über 30° C., diejenige des ersteres erwärmenden Wasserbades etwa 55—60° C. betragen soll. Bei einem Vacuum von 45—55 *mm* Quecksilberdruck konnte $\frac{1}{2}$ *l* Wasser

*) Bezüglich des von Houzeau gleichfalls angegebenen approximativen Verfahrens kann hier nur auf das Original verwiesen werden.

) American Chemical Journal **4, 242; Chemical News **46**, 36 u. f.; diese Zeitschrift **22**, 275.

***) American Chemical Journal **4**, 426; Chemical News **47**, 220; vom Verfasser eingesandt.

†) Diese Zeitschrift **8**, 485.

††) Bezüglich des benutzten Apparates kann hier nur auf das Original verwiesen werden, da Mallet selbst bereits zahlreiche Verbesserungsvorschläge an die Beschreibung desselben knüpft.

in etwa 15 Stunden verdunstet werden. Zur Eliminirung des Ammoniaks hatte G. Lechartier*) empfohlen, 1 *l* des zu untersuchenden Wassers mit 0,2 *g* gebrannter Magnesia zu verdunsten. Mallet fand nun, dass schon bei 40—50 ° C. Magnesia und Wasser aus Harnstoff und Leucin Ammoniak abspaltete und auch auf Tyrosin, wennschon schwächer, einwirkte. Amidosäuren wurden durch dieselbe nicht zersetzt. Dieser Umstand ist als Fehlerquelle der Methode Lechartier's wohl zu beachten. Die Eliminirung der Stickstoffsäuren bewirken Frankland und Armstrong durch schweflige Säure, eventuell unter Zusatz von Eisenoxydulsulfat. Mallet schlägt nun vor, das zu untersuchende Wasser mit einem geringen Ueberschuss phosphoriger oder unterphosphoriger Säure**) bis auf einen geringen Rückstand, aber nicht zur Trockne, zu verdunsten. Bei der hierzu nach seinem Verfahren der Verdunstung im Vacuum nothwendigen niederen Temperatur tritt keine Entwickelung von Phosphorwasserstoff ein. Nach den Versuchen des Verfassers werden hierbei Nitrate und Nitrite vollständig eliminirt. Man neutralisirt nun den Säureüberschuss mit einer eben genügenden Menge gebrannter Magnesia und trocknet nach Zugabe reiner Kieselsäure***) vollständig aus. Der getrocknete Rückstand dient, wie gewöhnlich, zur Ausführung einer Verbrennung.

Wanklyn, Chapman und Smith †) destilliren bekanntlich das zu untersuchende Wasser zuerst mit Natriumcarbonat, wodurch Harnstoff zersetzt wird und der Stickstoffgehalt desselben zusammen mit präformirtem Ammoniak ††) übergeht und im Destillate bestimmt werden kann, während der »Eiweissstickstoff« durch Kochen des Retortenrückstandes mit Kalilauge und Kaliumpermanganat gleichfalls in Ammoniak übergeführt und nach vollendeter Destillation getrennt bestimmt wird. Ch. Smart fand nun unter Mallet's Leitung, dass bei Gegenwart von freiem Ammoniak und nicht flüchtiger, beständiger organischer Substanz am besten auf dem gewöhnlichen Wege vorgegangen wird; ist freies Ammoniak und Harnstoff zu unterscheiden, so lässt man das freie Am-

*) Vergleiche diese Zeitschrift **20**, 128.

**) Deren Wirkungswerth man gegen eine Lösung von Quecksilberchlorid feststellt.

***) Durch Glühen von Kieselsäure aus Fluorsilicium erhalten.

†) Diese Zeitschrift **8**, 487.

††) Dieses wird colorimetrisch in dem nicht destillirten Wasser bestimmt und entsprechend in Abzug gebracht.

moniak unter vermindertem Druck bei etwa 60° C. von Nachmittag bis zum nächsten Morgen in die mit titrirter Säure beschickte Vorlage übergehen; die gleichzeitig hierbei stattfindende Zersetzung etwa vorhandenen Harnstoffs beträgt nur 0,3—0,8 Procent desselben.

J. Stapleton*) macht wie Reuben Haines**) auf die Schwierigkeit aufmerksam, eine ammoniakfreie alkalische Permanganatlösung herzustellen. Er empfiehlt die Kalilösung mit hartem Wasser zu bereiten. Der entstehende Niederschlag von Calciumcarbonat, welcher die meiste stickstoffhaltige Substanz mit niederreisst, wird absitzen gelassen, und die klare, eventuell durch Asbest filtrirte Flüssigkeit mit der aus heissem destillirtem Wasser und Kaliumpermanganat bereiteten und vollständig erkalteten Lösung des letzteren vermischt. Die letzten Spuren Ammoniak werden beseitigt, wenn man durch die warme Mischung, der man zweckmässig einige Stückchen geglühten Bimsstein zugefügt hat, in einer Retorte einen starken Dampfstrom treibt, bis einige Cubikcentimeter Destillat mit Nessler's Reagens nur noch eine Reaction zeigen, welche 0,005 *mg* Ammoniak per Liter alkalischer Permanganatlösung entsprechen würde.

Bei Bestimmung des sogenannten »freien«, d. h. desjenigen Ammoniaks, welches durch Kochen mit Alkali entwickelt wird, fand William Henry Watson***) bei solchen Wassern, welche suspendirte Substanzen enthielten, höhere Werthe, sobald das unfiltrirte, und niedere, sobald das klar filtrirte Wasser der Untersuchung unterworfen wurde. Die ausserordentlich geringe Menge solchen Ammoniaks in natürlichen Wassern macht bei Untersuchung derselben besondere Vorsichtsmaassregeln nothwendig, um den Zutritt von Ammoniak — besonders aus der Laboratoriumsatmosphäre — zu dem Untersuchungsobject zu verhindern. Einen Apparat, welcher bezweckt diesen Zutritt beim Destillationsverfahren völlig auszuschliessen, hat C. R. Tichborne†) nach bekannten Principien construirt, ich begnüge mich daher, auf denselben hier aufmerksam zu machen.

A. Percy Smith††) gibt an, wie sogar aus dem Staube, welcher im gewöhnlichen destillirten Wasser enthalten ist, durch das alkalische

*) Chemical News **46**, 284.
) Chemical News **46, 229.
***) Chemical News **43**, 137.
†) Chemical News **46**, 247.
††) Chemical News **47**, 70.

Permanganat Ammoniak erzeugt wird. *) Schliesslich haben Ira Remsen**) und später, aber unabhängig von ersterem, Charls W. Marsh***) gezeigt, dass bei der getrennten Bestimmung von »freiem« und »Eiweiss«-Stickstoff die Summe beider beträchtlich geringer gefunden werden kann, als wenn man dem Wasser vor der Destillation direct die oxydirende Mischung zusetzt. Dieses Verhalten weist auf das Vorkommen einer flüchtigen stickstoffhaltigen Substanz hin, welche mit Permanganat Ammoniak abspaltet, und deren Vorkommen natürlich als weitere Fehlerquelle des Wanklyn'schen Verfahrens zu berücksichtigen sein wird.

Bei Tidy's Permanganatprocess †) bestimmt Leroy W. Mc. Cay ††) den Ueberschuss des Permanganates nicht wie Tidy durch Jodkalium und Natriumhyposulfit, sondern durch Zersetzung mittelst einer sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon. Bezüglich Mallet's Verfahren, bei dem genannten Process stets einen annähernd constanten Ueberschuss von Permanganat zuzufügen, kann hier nur auf das oben citirte Original Bezug genommen werden.

Von Kämmerer†††) und Anderen ist Tannin zum Nachweis thierischer Fäulnissstoffe, beziehungsweise Leim, in Trinkwasser empfohlen worden; Hager §) führte die Fällung, welche Tannin in gewissen Wassern erzeugte, auf Gegenwart von Schleimalgen zurück. Neuerdings hat nun Jorissen §§) gezeigt, dass destillirtes Wasser, dem auf 300 *cc* einige Tropfen Chlorcalciumlösung zugesetzt wurden, gegen Tannin sich indifferent verhält, nach Zusatz einer Spur Ammoniak dagegen starke Trübung zeigt; in einem Ueberschuss des Reagens, in verdünnten Säuren (selbst in Kohlensäure) ist der Niederschlag löslich. Selbst wenn die Ammoniakmengen so gering sind, dass das Wasser weder auf Sublimat noch auf Lackmuspapier reagirt, erhält man bei

*) Bezüglich der Angaben von Philip Holland über Darstellung ammoniakfreien Wassers, der alkalischen Permanganatlösung und über Aufbewahrung der Nessler'schen Lösung kann hier nur auf das Original (Chemical News **46**, 266) verwiesen werden.

**) Report on a peculiar condition of the water of Boston in November 1881.

***) American Chemical Journal **4**, 188; Chemical News **47**, 19.

†) Diese Zeitschrift **19**, 492.

††) Chemical News **47**, 195. Vom Verfasser eingesandt.

†††) Siehe diese Zeitschrift **18**, 615.

§) Ebendaselbst **18**, 616.

§§) Journ. de Pharm. d'Anvers, durch Pharm. Centralhalle **24**, 101.

Gegenwart von Kalksalzen (was bei Trinkwasser meist der Fall) durch Tannin einen Niederschlag. Immerhin wird, wie A. Athensädt*) sagt, die Tanninprobe bei einer »empirischen« Prüfung des Wassers ganz gut anwendbar sein. Für eine wissenschaftliche Analyse ist sie, wie auch Mallet angibt, natürlich nicht verwerthbar.

Die Bestimmung der in einem Wasser gelösten festen Substanzen führt Edmund J. Mills**) auf eine Bestimmung des specifischen Gewichtes zurück. Letztere basirt er auf den Gedanken, dass eine mit einem kleinen Glasgewicht beschwerte Glaskugel in Flüssigkeiten um so schneller in die Höhe steigen wird, je salzreicher dieselben sind. Bezüglich Ausführung einer solchen, ungemein wenig Zeit beanspruchenden, aber auch nur annähernde Genauigkeit gewährenden Bestimmung kann hier wohl auf das Original Bezug genommen werden. Dies gilt auch von der durch J. C. Thresh***) angegebenen Form eines Apparates zum Sammeln der im Wasser gelösten Gase.

Bei Bestimmung der Salpetersäure nach Whitley Williams†) erhielt Robert Brewer Lee††) ungenaue Resultate. Nach verschiedenen Versuchen bewährte sich ihm jedoch die folgende Modification des Williams'schen Verfahrens. Bei Ausführung der Bestimmung soll das Wasser nicht mehr als 10—12 grains (0,648—0,778 *g*) Salpetersäure per Gallone (4,543 *l*) enthalten. Das Kupferzinkpaar wird nun, wie bekannt, durch 10—15 Minuten langes Eintauchen von reinem Zinkblech in eine 3procentige Kupfersulfatlösung dargestellt, etwa 1 Quadratdecimeter desselben und 0,5 *g* Oxalsäure†††) in eine weithalsige, verschliessbare Flasche von 300—400 *cc* Rauminhalt gegeben und letztere mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt. Die Reduction der Stickstoffsäuren zu Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Stunden, bei 55°—60° C. in $1^1/_2$—2 Stunden vollendet, und kann das gebildete Ammoniak in einem aliquoten Theile der geklärten Flüssig-

*) Pharm. Ztg. **28**, 457. Vergl. auch Brucker, Pharm. Ztg. **28**, 480.

) Journal of the Chemical Society **39, 385.

***) Journal of the Chemical Society **39**, 399.

†) Diese Zeitschrift **21**, 418, 420; neuerdings hat Whitley Williams diesen früheren Angaben längere Abhandlungen über die Bestimmung der Salpetersäure (Journal of the Chemical Society **39**, 100), sowie diejenige des organischen Stickstoffs und Kohlenstoffs (ebendas. **39**, 144) folgen lassen, auf welche hier nur Bezug genommen wird, da dieselben analytisch Neues nicht bieten.

††) The Analyst **8**, 137.

†††) Welche frei sein muss von Ammoniak und Salpetersäure.

keit colorimetrisch bestimmt werden. J. Skalweit hat Erfahrungen über die Anwendung des Indigotins zur Salpetersäurebestimmung im Wasser und sein Verhalten zu Oxydationsmitteln *), sowie über den Wirkungswerth des künstlichen und des sublimirten Indigotins **) mitgetheilt, auf welche ich nicht verfehle aufmerksam zu machen, obwohl dieselben Neues für die analytische Praxis nicht bringen.

C. Schneider hat in einer interessanten Untersuchung ***) nachgewiesen, dass sowohl ein weiches, nur Spuren Schwefelsäure und Kalksalze enthaltendes, als auch ein hartes Wasser †) lösend auf Bleirohr einwirkte. Bleirohre der Sprottauer Wasserleitung, welche 18 Jahre lang in Gebrauch gewesen waren, hatten nach dieser Zeit noch keine solche Beschaffenheit angenommen, welche die Aufnahme von Blei durch das, wenn auch nur mehrere Stunden in denselben verweilende Wasser verhindert hätte. Zur Untersuchung wurden circa 6 *l* Wasser auf etwa 400 *cc* verdunstet, der Verdunstungsrückstand in eine kleinere Schale gespült, mit Salpetersäure haltendem Wasser nachgewaschen, nahe zur Trockne verdunstet, filtrirt, mit essigsaurem Kali versetzt, das Blei mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und wie gewöhnlich als Sulfat bestimmt.

Wennschon nicht speciell analytisch, so doch von besonderem Interesse für den als Gutachter fungirenden analytischen Chemiker sind noch die Arbeiten von H. de Varigny ††), Félix Plateau †††) und Rauber §) über den Einfluss von Salzwasser, beziehungsweise verschiedenen Stoffen auf das thierische Leben und insbesondere auf Süsswasserorganismen. Varigny hat in Versuchen mit Froscheiern und Kaulquappen gefunden, dass dieselben in einer Lösung von 2,2 *g* Magnesiumsulfat per Liter Bachwasser sich noch völlig normal entwickelten, und ohne Schaden sogar eine allmähliche Steigerung dieses Salzes bis auf 4 *g* per Liter ertrugen. Chlorkalium wirkte bis zu einem Gehalt von 3 *g* per Liter nicht schädlich, ebensowenig eine Lösung von 4 *g* Chlormagnesium im Liter. Das schädliche Agens des Meerwassers ist nach dem Autor das

*) Repert. d. analyt. Chemie **4**, 1.

) Ebendaselbst **4, 247.

***) Arch. d Pharm. **222**, 185.

†) Mit einem Gehalte von 10,57 *g* Schwefelsäure und 11,2 *g* Kalk pro Hektoliter).

††) Comptes rendus **97**, 54.

†††) Comptes rendus **97**, 407.

§) Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig **10**, 55, 79.

Chlornatrium, welches schon bei einem Gehalt von circa 10 *g* per Liter die Entwickelung älterer Kaulquappen aufhielt und jüngere in kurzer Zeit tödtete. Verfasser stellt Versuche mit anderen Thieren in Aussicht. Dass in der That das Chlornatrium der schädlichste Bestandtheil des Meerwassers für Süsswasserbewohner ist, haben auch Paul Bert*) und Plateau gezeigt, doch ist nach letzterem auch das Chlormagnesium schädlich (seine Versuche erstrecken sich nur auf niedere Thiere). Rauber endlich operirte auch mit Fischen. Er gibt an, dass einprocentige Kochsalzlösungen verderblich auf die Eier des Frosches und des Flussbarsches wirken. Hydra viridis und fusca starben nach 24 Stunden in halbprocentiger Kochsalzlösung. Planarien, Echinorhynchen, Nephelis und Branchiobdella astaci (Würmer) gingen in einprocentiger Kochsalzlösung spätestens binnen 24 Stunden zu Grunde. Daphnien (Crustaceen) ertrugen eine Lösung von $^1/_2$ % ziemlich gut einige Tage hindurch, 1—$1^1/_2$ % tödtete selbst die resistenteren Exemplare ziemlich schnell. Astacus fluviatilis, der gemeine Flusskrebs, ertrug eine Lösung von 1 % 1—2 Tage lang, doch nicht ohne erheblichen Schaden. Das Thier wird dabei von seinen Parasiten schon bald verlassen. In einer Lösung von $1^1/_2$ % gehen Flusskrebse bereits nach einigen Stunden zu Grunde. Asellus aquaticus ertrug Lösungen von 1—$1^1/_2$ % nur wenige Tage. Von Wirbelthieren hielten Cobitis fossilis (Wetterfisch), Gobio fluviatilis (Gründling), Tinca (Schleihe), Leuciscus (Weissfisch) und Perca fluviatilis (Barsch) in halbprocentiger Kochsalzlösung ohne besondere Schwierigkeit aus; in einer einprocentigen Lösung starben sie innerhalb 18—36 Stunden sämmtlich ab. Rauber meint, dass Eier von Amphibien und Süsswasserfischen in Oceanen und Seen, deren Salzgehalt 1 % übertrifft, von einer Entwickelung wohl ziemlich ausgeschlossen sind. Eine interessante Ausnahme macht jedoch der Fluss-Aal, der sich zwecks Laichung ins Meer begibt und vermuthlich gerade um des Salzgehaltes willen. Interessant sind schliesslich noch die Angaben Rauber's über die Wirkung einiger anderer Chemikalien. Ich hebe aus denselben hervor, dass schon in einer wässrigen Lösung von $^1/_{16}$ pro Mille Schwefelsäure die aus Froscheiern sich entwickelnden Larven zur Zeit der Kiemenentwickelung abstarben; das Lackmuspapier Rauber's röthete sich in dieser Lösung nicht mehr. In einer Essiglösung von $^1/_2$ $^0/_{00}$ gingen ausgeschlüpfte Larven alsbald

*) Comptes rendus **97**, 133.

zu Grunde, bei $^1/_4\,^0/_{00}$ entwickelten sich nur einige derselben, selbst über die Periode der inneren Kiemenbildung hinaus. Einpromillige Salicylsäurelösung vernichtete die Entwickelungsfähigkeit von Froscheiern. $^1/_{16}$ promilliges Ammoniak, welches auf rothes Lackmuspapier noch deutlich wirkte, tödtete die Larven, selbst $^1/_{32}$ promilliges wirkte noch schädlich auf junge Larven. 1 $^0/_{00}$ kohlensaures Natron wirkte allmählich tödtlich auf Larven, bei einem Gehalt von $^1/_4\,^0/_{00}$ starben einzelne derselben, die Mehrzahl erhielt sich.

Die chemische Zusammensetzung des Wassers der Donau vor Wien im Jahre 1878 ist von J. F. Wolfbauer*) ermittelt worden. Ich begnüge mich auf das Original, welches neue analytische Methoden nicht bringt, aufmerksam zu machen. Dasselbe gilt von den Berichten Albert R. Leeds'**) über die Wasserversorgung Philadelphia's und über die Verunreinigung des Passaic-Flusses***), sowie den durch K. Kraut†) mitgetheilten Untersuchungen von K. Kraut, H. Precht, L. Spiegelberg und B. Wittjen über die Veränderungen, welche das Elbwasser durch die Effluvien der Stassfurter Industrie erleidet und die von Francesco Mauro, Rafaello Nasini und Augusto Piccini††) ausgeführten Untersuchungen der römischen Trinkwasser.

Für die Untersuchung von Fabrikabflusswassern empfiehlt Paul Degener†††) auf Grund eigener Erfahrungen das folgende Schema:

I. Aeussere Beschaffenheit, Farbe, Geruch, Reaction.

II. Suspendirte Stoffe: 1) Unverbrennliches. 2) Magnesia. 3) Kalk. 4) Kohlensäure. 5) Kohlenstoff in organischer Verbindung. 6) Stickstoff.

III. Gelöste Stoffe: 1) Verdunstungsrückstand. 2) Alkalinität. 3) Organische Substanz. 4) Stickstoff als salpetrige und Salpetersäure,

*) Sitzungsber. d. k. Akad. der Wissensch. II. Abth. **87**; vom Verfasser eingesandt.

**) Reports on the Philadelphia Water supply. Philadelphia, Dunlop & Clarke, printers 1883; vom Verfasser eingesandt: sowie Annual Report of the chief engineer of the Philadelphia Water Departement for the year 1883. Philadelphia. Dunlop & Clarke printers 1884.

***) Pollution of the Passaic River. Third annual Report; vom Verfasser eingesandt.

†) Chemische Industrie; vom Verfasser eingesandt.

††) Analisi chimica delle acque potabili della città di Roma. Roma. Typografia Fratelli Bencini 1884.

†††) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches; vom Verfasser eingesandt.

Ammoniak und in organischer Verbindung. 5) Schwefelwasserstoff. 6) Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kali, Natron.

IV. Mikroskopische Untersuchung.

V. Bestimmung der Haltbarkeit.

Im Folgenden will ich versuchen, das Eigenartige aus Degener's speciellen Angaben wiederzugeben, während die Beschreibung allgemein bekannter Methoden fortbleibt. Die Farbe des filtrirten Wassers wird am einfachsten mit dem Stammer'schen Farbenmaass gemessen, und zwar bei mit Kalk gereinigten Wassern sowohl vor als nach der Saturation mit Kohlensäure; auch ist anzugeben, ob und nach wie langer Zeit eine Veränderung der Farbe beim ruhigen Stehen des Wassers an der Luft eintritt. Die Bestimmung der suspendirten Stoffe hat bei solchen Wassern, denen zur Reinigung Kalk zugefügt war, sowohl in dem noch alkalisch reagirenden Wasser als auch nach Sättigung desselben mit Kohlensäure zu geschehen, da meist reichlich organische Substanz niederfällt. Der Verdunstungsrückstand von 100 *cc* Wasser*) soll zur Vermeidung einer Zersetzung organischer Substanz nur bei 120° C. getrocknet werden.

Zur Bestimmung der organischen Substanz empfiehlt Verfasser 3 neben einander anzuwendende Methoden. Zuerst werden — je nach dem Gehalte — 100 *cc* bis 1 *l* des eventuell vorher mit Kohlensäure gesättigten Wassers auf 20—30 *cc* eingeengt, durch Zufügen von Schwefelsäure die Carbonate zersetzt, der Rückstand in bekannter Weise auf nassem Wege mit Chromsäure, beziehungsweise Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt und die hierbei aus dem Kohlenstoff der organischen Substanz entstehende Kohlensäure gewogen.**) Man bestimmt sodann die Oxydirbarkeit des betreffenden Wassers mit Chamäleon in alkalischer Lösung, zieht den hierbei zur Oxydation erforderlich gewesenen Sauerstoff von dem in der gewogenen — als höchstes Oxydationsproduct der organischen Substanz erhaltenen — Kohlensäure enthaltenen Sauer-

*) Nur bei sehr reinen Wassern ist mehr zu verwenden. Wasser, welche mit Kalk gereinigt sind, müssen vor dem Abdampfen saturirt werden.

) Bezüglich der hauptsächlichsten principiellen Fehlerquelle dieses Verfahrens vergleiche Warington und Peake, Journal of the chemical Society No. 214, p. 617. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13, 2096. — Diese Zeitschrift **20**, 581. — Die Methode gibt nur etwa 80 % des vorhandenen organischen Kohlenstoffs an.

stoff ab und ersicht aus der Grösse des erhaltenen Restes, welcher mit dem an ihn gebundenen Kohlenstoff in ein Verhältniss zu bringen ist, durch Vergleich mit organischen Verbindungen bekannter Zusammensetzung, ob die freiwillige Oxydation der Abwasser mehr oder minder vorgeschritten ist. *) Enthalten die Wasser salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff, Eisenoxydulsalze, so muss die Anzahl der bereits in der Kälte, und zwar in saurer Lösung, reducirten Cubikcentimeter Chamäleon ermittelt und von der Gesammtmenge desselben in Abzug gebracht werden.

Die Haltbarkeit der gereinigten, resp. ungereinigten Abwasser ermittelt Degener, indem er je 2 Proben derselben in unverdünntem und in verdünntem (1 : 10) Zustande in locker mit Baumwolle verschlossenen Kolben, ferner je 2, respective 4, in ganz offenen Flaschen und schliesslich, falls mikroskopisch die Abwesenheit von Fäulnissbakterien und Gährungserregern dargethan ist, je 2, respective 4, Proben nach Infection mit etwas fauliger Substanz verschlossen in Kolben ansetzt. Von diesen Proben wird die Hälfte bei etwa 0—10°, die andere Hälfte bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sind die Wasser alkalisch, so muss man je 4 Proben ansetzen, von denen je 2 neutralisirt sind. Jede Woche werden nun in diesen Wassern zweimal folgende Bestimmungen ausgeführt: 1) Ammoniak. 2) Salpetrige Säure. 3) Gesammt-Stickstoff. 4) Kohlenstoff mittelst Chromsäure. 5) Oxydationssauerstoff. 6) Fehling's Lösung reducirende Stoffe. 7) Alkalinität. 8) Schwefelwasserstoff. 9) Mikroskopische Organismen. 10) Farbe, Geruch, äussere Beschaffenheit. Diese Untersuchungen werden mindestens 14 Tage fortgesetzt. Schliesslich können noch Versuche mit der Erhaltung junger wie alter lebender Fische in den 1 : 10 verdünnten und unverdünnten, saturirten und nicht saturirten Wassern angestellt werden. Wichtig ist, dass man während solcher Versuche durch das Wasser, in welchem die betreffenden Fische schwimmen, einen schwachen Luftstrom leitet und gleichzeitig Parallelversuche mit reinem Brunnenwasser anstellt.

Analyse der Milch. Bei der Fettbestimmung in Magermilch fand M. Schmöger **) Differenzen zwischen den Angaben der gewichtsanalytischen und der aräometrischen Methode nach Soxhlet, deren

---

*) Vergleiche meine Bemerkungen Seite 34 dieses Heftes. W. L.

**) Bericht über die Thätigkeit des milchwirthschaftlichen Instituts zu Proskau für das Jahr vom 1. April 1883 bis 1. April 1884, S. 15; vom Verfasser eingesandt.

Ursache darin gefunden wurde, dass unter 2 % Fett enthaltende Milch mit dem — meines Wissens von Haidlen vorgeschlagenen — Gyps eingedampft werden muss, wenn dieselbe ihren Fettgehalt vollständig an Aether abgeben soll. *) Bei dem vielfach üblichen Eindampfen mit Seesand erhält man um 0,1—0,2 % zu niedrige Resultate. Bemerkenswerth ist noch, dass der Gyps (und nach mündlicher Mittheilung des Herrn Professor Dr. Soxhlet auch das verwendete Filtrirpapier W. L.) an Aether etwas abgibt. Schmöger erhielt aus 20 *g* reinem, geglühtem Gyps etwa 5 *mg*, aus 20 *g* reinem Seesand etwa 2 *mg* Extract. Gyps und Filtrirpapier müssen daher entweder vor ihrer Verwendung quantitativ extrahirt, oder die von denselben an Aether abgegebenen Mengen Extract bestimmt und entsprechend in Abzug gebracht werden. Aehnlich wie Gyps wirkten präcipitirte Kieselsäure und kohlensaurer Kalk. Bei Soxhlet's aräometrischer Milchfettbestimmung **) scheidet sich bisweilen, besonders bei Magermilch, süsser Buttermilch und solcher Milch, die mindestens 24 Stunden auf Eis gestanden hat, die Aetherfettschicht schwierig oder nicht ab. Schmöger empfiehlt zur Abhülfe dieses Uebelstandes ganze Milch, und zwar die zur Fettbestimmung abgemessene und in die betreffende Flasche gefüllte Menge, am besten nach Zusatz der vorgeschriebenen Kalilauge, durch einfaches, reichlich 5 Minuten langes Schütteln auszubuttern***), den Aether zuzusetzen und wie gewöhnlich zu verfahren. Will man nach diesem Verfahren mit der Gewichtsanalyse übereinstimmende Zahlen erhalten, so muss man die in Soxhlet's Tabelle abgelesenen Fettprocente um 0,1 erhöhen. Magermilch oder süsse Buttermilch schüttelt Schmöger nach Zusatz der Kalilauge mit 10 *g* feingepulvertem schwefelsaurem Kali †), bis dasselbe sich gelöst hat, setzt den Aether zu und verfährt nach Vorschrift. — Durch diesen Zusatz wird jedoch das specifische Gewicht der Aetherfettlösung beeinflusst, so dass in diesem Falle

---

*) Was übrigens auch Fleischmann gefunden hat (Bericht über die Wirksamkeit des Molkerei-Instituts Raden 1882, p. 27).

) Diese Zeitschrift **20, 452; **21**, 422.

***) Es ist dies überraschend, da, wie angegeben, süsse Buttermilch sich schwer absetzt.

†) Aus wenige Stunden alter Milch schied sich nach Soxhlet's Vorschrift der Aether regelmässig ab und bei solcher Milch verlangsamt das Ausbuttern oder der Zusatz von schwefelsaurem Kali sogar häufig die Abscheidung des Aethers.

die folgende, von Schmöger vorläufig und vorbehaltlich späterer Correctur berechnete Tabelle zu benutzen sein würde:

Specifisches Gewicht	Fett %	Specifisches Gewicht	Fett %	Specifisches Gewicht	Fett %	Specifisches Gewicht	Fett %
20,8	0,1	29,9	1,0	38,9	1,9	52,5	3,6
21,7	0,2	31,0	1,1	39,8	2,0	53,9	3,8
22,7	0,3	32,0	1,2	41,6	2,2	55,2	4,0
23,8	0,4	33,1	1,3	43,3	2,4	56,6	4,2
24,8	0,5	34,1	1,4	44,8	2,6	57,9	4,4
25,9	0,6	35,1	1,5	46,5	2,8	59,0	4,6
26,9	0,7	36,0	1,6	48,0	3,0	60,2	4,8
27,8	0,8	37,0	1,7	49,5	3,2	61,3	5,0
28,9	0,9	37,9	1,8	51,1	3,4		

Milch, welche gut absetzt, wird jedoch stets am besten nach Soxhlet's Original-Vorschrift untersucht.

Die vorläufigen Mittheilungen Schmöger's über Zuckerbestimmungen in Milch können hier nur erwähnt werden, da dieselben erst durch weitere Untersuchungen vervollständigt werden müssen.

Studien über Milch von Heinrich Struve*) können hier nur erwähnt werden, da dieselben im Auszuge sich nicht wohl wiedergeben lassen.

Ueber den Säuregehalt von Bier, Wein, Würze, Malz, Hefegut etc. und die Bestimmung desselben. Der Säuregehalt (die »Acidität«) von Bier, Wein, Malz, Hefegut etc. ist bei Beurtheilung namentlich des erstgenannten Fabrikates von hoher Bedeutung. Derselbe wird jedoch bis jetzt noch nach Methoden bestimmt, deren Mangelhaftigkeit und Unzulänglichkeit wohl von jedem Analytiker, welcher sich damit zu befassen hat, mehr oder weniger gefühlt wird. Nicht allzu selten kommt es vor, dass der Chemiker auf Grund der Säurebestimmung versucht ist, ein Bier für »sauer« zu halten und ein anderes für »nicht sauer«, während die Zunge gerade das entgegengesetzte Urtheil fällt.

Die Ermittelung der Acidität geschieht fast allgemein in der Weise, dass man eine abgemessene Menge Bier, Wein, Würze (respective den kalten wässerigen Auszug einer abgewogenen Menge Malz) etc. so lange mit Normal- (oder $^1/_{10}$ Normal-) Natronlauge oder mit Barytwasser von

*) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **29**, 70, 110.

bekanntem Gehalte versetzt, bis die Flüssigkeit, mit violettem (sog. neutralem) Lackmuspapier in Berührung gebracht, keine saure Reaction mehr zeigt, sondern »neutral« reagirt.

Adolf Ott*) hat nun beobachtet, dass bei Anwendung verschiedener Sorten von violettem Lackmuspapier, welche alle noch eine äusserst schwach saure Reaction einer Flüssigkeit mit gleicher Schärfe erkennen lassen, die Resultate der Säurebestimmung im Bier etc. stets mehr oder weniger von einander differiren, und ferner, dass ein Neutralisiren von Bier, Wein etc. überhaupt ein Ding der Unmöglichkeit ist. Beim Zusatz von Natronlauge zu Bier geht nämlich die anfänglich saure Reaction bald in eine amphotere über, d. h. das Bier reagirt alsdann sauer und alkalisch zugleich. Bei weiterem Zusatz der Natronlauge nimmt die saure Reaction mehr und mehr ab, die alkalische dagegen immer mehr zu, bis schliesslich die letztere allein vorhanden ist. — Bei Wein verhält sich die Sache ähnlich. — Würzen, sowie kalte, wässerige Malzauszüge reagiren von vornherein amphoter**), und erst bei der Gährung geht die amphotere Reaction der Würzen in eine saure über.

Die Ursache dieser amphoteren Reaction liegt in der gleichzeitigen Anwesenheit von primären und secundären Phosphaten (und zwar hauptsächlich Kaliumphosphat, KH_2PO_4 und K_2HPO_4), respective in der Entstehung letzterer Phosphate aus ersteren beim allmählichen Zusatz von Natronlauge***). In dem Maasse, als die (sauer reagirenden) primären Phosphate durch die Natronlauge in (alkalisch reagirende) secundäre Phosphate übergeführt worden, nimmt die saure Reaction der Flüssigkeit ab, die alkalische aber gleichzeitig zu.

Die saure Reaction eines normalen Bieres rührt nicht, wie man bis jetzt angenommen hat, vornehmlich von freier Milchsäure und etwas Essigsäure her, sondern hauptsächlich von primären Phosphaten und nur zum geringeren Theile von freien Säuren (Milchsäure, Essigsäure und vielleicht auch Phosphorsäure); erst in »saurem« Bier ist freie Säure (Essigsäure) in grösserer Menge vorhanden. — Die saure Reaction von Wein ist ebenfalls zum Theil durch die Gegenwart primärer Phosphate bedingt. — Normale Malzwürzen enthalten wahrscheinlich gar keine

*) Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 1884; vom Verfasser eingesandt.

**) Soxhlet hat die amphotere Reaction frischer Milch zuerst beobachtet und erklärt. (Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 6, 15—21).

***) $KH_2PO_4 + NaOH = KNaHPO_4 + H_2O$.

freie Säure, ebenso kalt bereitete Malzauszüge. — Die Acidität von saurem Hefegut rührt zum grösseren Theile von freier Säure (Milchsäure) und zum geringeren Theile von primären Phosphaten her.

Die Bestimmung der Acidität vorstehender (wie noch verschiedener anderer) Flüssigkeiten unter Anwendung von violettem (neutralem) Lackmuspapier ist zu verwerfen: diese Bestimmung gibt uns z. B. keinen Aufschluss über die normale, respective abnorme, Beschaffenheit eines Bieres. Einen solchen Aufschluss erhält man aber, wenigstens in ziemlich befriedigendem Maasse, wenn man statt des »neutralen« sorgfältig bereitetes rothes und blaues Lackmuspapier zugleich (beziehungsweise nach einander) anwendet und die Mengen Normalnatronlauge (respective Barytwasser) ermittelt, welche zugesetzt werden müssen, bis das Bier zunächst auf dem rothen und alsdann auf dem blauen Papiere neutrale Reaction zeigt. Die zuerst gebrauchte Quantität Natronlauge gibt Aufschluss darüber, ob das Bier viel oder wenig »freie Säure« enthält, die zuletzt gebrauchte aber darüber, ob das Bier viel oder wenig Phosphate enthält. Ist viel freie Säure vorhanden, so wird eine Bestimmung der flüchtigen Säure (Essigsäure) durch Destillation im Wasserdampfstrome und Titriren des Destillates mit $^1/_{10}$ Normallauge vorgenommen.

Ott's Versuche über die Brauchbarkeit und Genauigkeit des im Vorstehenden vorgeschlagenen Verfahrens der Säurebestimmung in Bier (Wein, Malz*) etc.) sind noch nicht abgeschlossen, er hofft jedoch in kürzester Zeit eingehende Mittheilungen machen zu können.

Ueber die Verwendbarkeit der Borsäure zur Conservirung von Nahrungsmitteln.**) J. Forster***) hat durch G. H. Schlencker ausgedehnte Versuche anstellen lassen, aus welchen hervorgeht, dass die Borsäure als Zusatz zu den von Menschen verzehrten Speisen entweder die Ausnutzung einzelner Nahrungsbestandtheile, wenn auch in geringem Grade, beeinträchtigt, oder dass sie zu einer vermehrten Abstossung zelliger Antheile von der Darmwand und zu einer gesteigerten Schleimproduction Veranlassung gibt. Hiernach ist die Borsäure durchaus nicht

*) Flüssigkeiten, welche amphoter reagiren (wie Malzauszüge), werden zuerst mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure und alsdann mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge versetzt.

) Bezüglich Untersuchung eines Borsäure-Conservirungssalzes siehe H. Fresenius, Zeitschr. d. Vereins Nassauischer Land- u. Forstwirthe 1883. p. 333. — Pharm. Zeitschr. f. Russland **23, 270.

***) Archiv für Hygiene; vom Verfasser eingesandt.

ein so indifferentes Conservirungsmittel wie man gewöhnlich annimmt, insbesondere würde ihre Verwendung als Conservirungsmittel der für Kinder bestimmten Milch zu beanstanden sein.

Die Zusammensetzung des Honigs und seine Verfälschungen hat W. Lenz*) in sehr ausführlicher, mit reichen Quellenangaben versehener Arbeit besprochen. Er zeigt auf Grund vorhandener älterer Forschungen, dass der Zucker des Honigs im Wesentlichen Invertzucker ist.**) Hiernach sind die Angaben von Filsinger***) und F. Elsner†), dass der Honigzucker die Ebene des polarisirten Lichtes nach links dreht, richtig, aber nicht neu, und wird es sich im Wesentlichen weniger darum handeln, dass, sondern wie viel ein zu untersuchender Honig nach links dreht. Da die hauptsächlichsten Verfälschungsmittel für Honig Wasser und Stärkezuckersyrup sind, so schlägt Lenz auf Grund vielfacher eigner Erfahrungen vor, zur Untersuchung eines Honigs 30 *g* einer guten Durchschnittsprobe des Untersuchungsobjects (genau gewogen) in genau dem doppelten Gewicht destillirten Wassers zu lösen. Das specifische Gewicht dieser Lösung darf nicht unter 1,111 (bei 17° C.) betragen, widrigenfalls der Honig mehr Wasser enthält, als Naturhonig. Nur wenn die Lösung sehr viel Suspendirtes enthält, ist es nöthig dieselbe vor der Bestimmung des specifischen Gewichtes zu filtriren. Beim Lösen würden wesentliche Mengen Mehl etc. ungelöst bleiben und sich so zu erkennen geben. Die mikroskopische Untersuchung des Ungelösten ††) ist jedenfalls auszuführen. Durch botanische Bestimmung des in dem Ungelösten vorhandenen Pollens kann bisweilen ein Nachweis über die Herkunft des Honigs, beziehungsweise die denselben an die Bienen liefernden Blüthen, erbracht werden. Einzelne Stärkekörnchen im Ungelösten beweisen noch keine Verfälschung des Honigs mit Mehl; findet sich Stärke, so muss dieselbe quantitativ bestimmt werden.

---

*) Chemiker-Zeitung **8**, 613.

**) Selbstverständlich vorausgesetzt, dass die Bienen nicht mit Traubenzucker gefüttert sind, was vorkommen kann, jedoch zur Honigerzeugung schon deshalb nicht geschieht, weil die Bienen bei solcher Fütterung krank werden und zu Grunde gehen.

***) Repert. f. analyt. Chemie **2**, 169.

†) Pharm. Ztg. **29**, 39; vergl. auch Elsner's Mittheilung Pharm. Centralhalle **25**, 226.

††) Vergl. die Anleitung hierzu von H. Hager (Pharm. Centralhalle **23**, 54).

Zur Bestimmung des optischen Verhaltens werden 50 *cc* der dargestellten Honiglösung mit 3 *cc* Bleiessig und 2 *cc* concentrirter Natriumcarbonatlösung versetzt und das Filtrat im 220 *mm* langen Rohr des grossen Wild'schen Polaristrobometers bei Natriumlicht polarisirt. Die Lösungen notorisch reiner Blüthenhonige zeigten hierbei nie eine geringere Drehung als — 6° 30'. Stärkezuckersyrup, Rohrzucker und rohrzuckerhaltige Extracte, wie Rübenkraut etc., würden sich durch Abnahme der Linksdrehung, beziehungsweise Rechtsdrehung, verrathen. *) Die Feststellung des specifischen Gewichtes der Lösung und ihres optischen Verhaltens dürften für die Handels-Analyse des Honigs hinreichend sein zur Gewinnung eines Urtheils über seine Reinheit. Die Zuckerbestimmung vor und nach der Inversion **) kann höchstens zur Entdeckung eines Gehaltes an Rohrzucker benutzt werden und muss dann nach den von Nicol***) gegebenen Verhältnissen ausgeführt werden. Zur Untersuchung eines verdächtigen Honigs auf die unvergährbaren Bestandtheile des Stärkezuckers empfiehlt Lenz die Dialyse nach dem Vorgang von E. Dieterich †), oder die rasche Vergährung nach J. Boussingault ††), oder aber eine combinirte Methode, ohne eine specielle Vorschrift zu geben. Letztere ist nun von Ernst Sieben †††), der jedoch die Lenz'sche Arbeit in seiner Publication nicht citirt, in einer Veröffentlichung »über die Zusammensetzung des Stärkezuckersyrups, des Honigs und über die Verfälschungen des letzteren« mit Anderem gegeben. Nach Sieben kann Honig auf 4 verschiedenen Wegen behufs Feststellung eines Traubenzuckergehaltes geprüft werden.

1. 25 *g* Honig werden in Wasser gelöst, mit 12 *g* stärkefreier Presshefe versetzt; das Gesammtvolum der Mischung betrage circa 200 *cc*. Nach 48stündigem Vergähren bei mittlerer Zimmertemperatur wird nach Zusatz von Thonerdehydrat auf 250 *cc* aufgefüllt, 200 *cc* des klaren Fil-

---

*) Die Mittheilungen des Verfassers sind besonders über das specifische Gewicht und über die Polarisation erst vorläufige und behält derselbe sich Weiteres für eine spätere ausführliche Publication vor, an deren experimentellen Vorarbeiten er bereits seit langer Zeit beschäftigt ist.

) Diese Zeitschrift **20, 465.

***) Diese Zeitschrift **14**, 176.

†) Apotheker-Zeitung 1876, p. 7; Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakognosie [N. F.] **11**, 234.

††) Diese Zeitschrift **20**, 461.

†††) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, August 1884, p. 837—883.

trates werden auf 50 cc abgedampft und im 200 mm langen Rohr polarisirt. Reiner Honig hinterlässt nach der Vergährung der Zuckerarten keine Substanzen, welche optisch activ sind, oder durch Erhitzen mit Salzsäure verzuckert werden können. Stärkezuckersyrup hinterlässt schwer vergährbare, dextrinartige, rechtsdrehende Stoffe, welche beim Erhitzen mit Salzsäure reducirenden Zucker geben. Bei einem Gehalt von 5 % Stärkesyrup wurde nach dieser Methode eine Lösung erhalten, welche — 1.2° Wild drehte. Bei 10 % Stärkesyrup drehte die Lösung — 3°; bei 20 % + 7.2°; bei 40 % — 18.4°; bei 50 % + 22.2°.

2. Von der wie unter 1. beschrieben zum Polarisiren dienenden Flüssigkeit werden 25 cc mit 25 cc Wasser und 5 cc concentrirter Salzsäure eine Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt, neutralisirt und zu 100 cc aufgefüllt. In 25 cc der Lösung wird dann der Zuckergehalt als Traubenzucker nach Allihn*) bestimmt. Der so gefundene Zuckergehalt, mit 40 multiplicirt, ergibt die auf den Gährrückstand von 100 *g* Honig entfallende Menge Traubenzucker. Honig mit 5 % Stärkezuckersyrup gab 1.472 *g*; mit 10 % 3.240 *g*; mit 20 % 6.392 *g*; mit 40 % 8.854 *g* Traubenzucker für 100 *g* Honig. Jedes der beiden Verfahren ad 1 und 2 lässt einen Stärkesyrupgehalt des Honigs von über 5 % sicher erkennen. Bei der Untersuchung des Gährrückstandes auf sein Zuckerbildungsvermögen wird man auf keinen Fall durch Vorhandensein eines Rückstandes von unvergohrenem Honigzucker einem Irrthum ausgesetzt sein, wenn man anstatt der zweitägigen eine $2\frac{1}{2}$—3 Tage lange Gährdauer anwendet.

3. Erhitzt man 100 *cc* einer Lösung, welche 2.5 *g* eines Gemisches aus Traubenzucker und Lävulose enthält, mit 60 *cc* Sechsfach-normalsalzsäure 3 Stunden lang in einem Kolben, welcher sich in einem kochenden Wasserbade befindet und durch einen eingehängten Trichter lose verschlossen ist, kühlt die Flüssigkeit dann sofort ab, neutralisirt mit 56—58 *cc* Sechsfach-normalnatron, füllt auf 250 *cc* auf und bestimmt in 25 *cc* den Traubenzucker nach Allihn, so findet man einen Reductionswerth, welcher 97,7 bis 102,2 % des in der Mischung vorhanden gewesenen Traubenzuckers entspricht. Durch das Erhitzen mit Salzsäure wird nämlich die Lävulose fast vollständig, der Traubenzucker nur zum kleinsten Theile zerstört, und zwar so, dass man mit Hülfe dieses Verfahrens der Lävulose-Zerstörung mittelst Salzsäure den Trauben-

*) R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse 6. Aufl., Bd. 2, S. 595.

zuckergehalt annähernd genau bestimmen kann. *) Andererseits ist bekannt, dass Traubenzucker und Lävulose aus den Ergebnissen zweier Titrirungen — je einer mit Sachsse'scher Jodquecksilberlösung (je 100 *cc*) und unverdünnter Fehling'scher Lösung nach Soxhlet**) berechnet werden können. Der Traubenzuckergehalt, welcher nach dem letzteren Verfahren gefunden wird, weicht nun bei reinem Honig nicht mehr als + 2,5 von dem durch Zerstörung der Lävulose mittelst Salzsäure gefundenen ab. Die Dextrine des Stärkezuckersyrups werden durch gleiche Behandlung mit Salzsäure fast vollständig in Traubenzucker verwandelt. In einem mit Stärkezuckersyrup versetzten Honig wird also nach Zerstörung der Lävulose in Folge der gleichzeitigen Bildung von Traubenzucker mehr Traubenzucker gefunden werden, als ursprünglich vorhanden war und nach Sachsse-Fehling ermittelt wurde. Wegen des Gehaltes an Maltose und reducirenden Dextrinen wird in einem so verfälschten Honig der Traubenzuckergehalt durch Combination der nach Fehling und Sachsse erhaltenen Resultate selbstredend ganz unrichtig gefunden. Es ergibt sich deshalb auch keine bestimmte Beziehung zwischen den Differenzen in beiden Traubenzuckerbestimmungen und dem Grad der Verfälschung. Die Methode ist qualitativ und nur dann anwendbar, wenn der Stärkezuckergehalt im Honig mindestens 10 % beträgt.

4. 14 *g* Honig werden in circa 450 *cc* Wasser gelöst, mit 20 *cc* $^1/_2$ Normalsalzsäure zur Ueberführung des allenfalls vorhandenen Rohrzuckers***) in Invertzucker im Wasserbade erhitzt, neutralisirt, zu 500 *cc* aufgefüllt und 100 *cc* Fehling'scher Lösung mit dieser Zuckerlösung titrirt (von der Lösung des Honigs werden 23—26 *cc* verbraucht). Nach dem hier erhaltenen Resultat werden 100 *cc* Fehling'sche Lösung mit 0,5 *cc* Honiglösung weniger gekocht, als zur Reduction allen Kupfers erforderlich wäre. Man filtrirt durch ein Asbestfilterrohr, wäscht mit

*) Die Methode ist mit Lösungen von 2,5 *g* Traubenzucker und 2,5 *g* Invertzucker in je 100 *cc*, welche in verschiedenen Verhältnissen zusammengemischt wurden, ausprobirt. Bei reiner Traubenzuckerlösung wurden nach der Zerstörung 95,58 % wiedergefunden, bei reiner Invertzuckerlösung 101,2 %. Lävulosereichere Gemische standen nicht zur Verfügung.

) Diese Zeitschrift **20, 449.

***) Lenz hat gezeigt, dass bei dieser Behandlung reines Dextrin nur sehr wenig angegriffen wird, und Sieben fand, hiermit übereinstimmend, dass bei dieser Invertirung des Rohrzuckers nur eine sehr geringe Verzuckerung der Dextrine des Stärkezuckers eintritt.

einigen Cubikcentimetern heissen Wassers nach, neutralisirt das Filtrat mit concentrirter Salzsäure (deutlicher Umschlag in der Farbe der Flüssigkeit), fügt noch $^1/_{10}$ Volumen concentrirte Salzsäure zu, erhitzt 1 Stunde im kochenden Wasserbade, neutralisirt mit concentrirter Natronlauge, deren Neutralisationswerth gegenüber der concentrirten Salzsäure bekannt ist, bis auf einen geringen Säureüberschuss und füllt zu 200 *cc* auf. Die erkaltete Lösung scheidet bei kräftigem Schütteln Salze aus (hauptsächlich Weinstein). 150 *cc* der filtrirten Lösung werden mit 120 *cc* Fehling'scher Lösung und 20 *cc* Wasser erhitzt und aus dem gewogenen Kupfer der Traubenzucker nach Allihn berechnet. Bei Untersuchung reinen Honigs finden sich höchstens 2 *mg* (in der Regel gar kein) Kupfer im Asbestrohr. Bei einem Gehalt des Honigs an Stärkesyrup von der Beschaffenheit des durch Sieben verwendeten*), wird Kupfer gewogen, und zwar wenn reiner Honig (75 % Gesammtinvertzucker) versetzt ist mit 5 % Stärkesyrup 20 *mg*, 10 % 40 *mg*, 20 % 90 *mg*, 30 % 140 *mg*, 40 % 195 *mg*, 50 % 250 *mg*, 60 % 330 *mg*, 70 % 410 *mg*, 80 % 500 *mg*. Nach dieser Methode kann der geringste Zusatz von Stärkezuckersyrup im Honig mit grösster Sicherheit erkannt werden, und ist dieselbe am ehesten geeignet, einen zuverlässigen Anhaltspunkt für eine Schätzung des stattgehabten Zusatzes zu bieten, da die Stärkezuckersyrupe des Handels, wenn man von der äusseren Beschaffenheit absieht, von sehr gleicher Zusammensetzung sind.**)

Sieben hat 60 Proben echten Bienenhonig (und 40 Proben Handelswaare) untersucht. Diese 60 von deutschen Producenten bezogenen Bienenhonige zeigten bei der Untersuchung folgende Zusammensetzung: 1) durch Titriren mit Fehling'scher und Sachsse'scher Lösung gefunden: Traubenzucker Maximum 44,71 % (auf 33,92 % Lävulose), Minimum 22,23 % (auf 46,89 % Lävulose), Mittel 34,71 %, Lävulose 46,89—32,15, im Mittel 39,24 %. Nach dem Titriren mit Fehling'scher Lösung wurde 79,57—67,95, im Mittel 70,30 % Invertzucker berechnet. Rohrzucker fand sich 8,22—0 %, im Mittel 1,08 %. Gesammtzucker (Traubenzucker, Lävulose und Rohrzucker) 81,74—68,91, im Mittel 75,02 %. Trockensubstanz 83,72—75,05, im Mittel 80,03 %.

---

*) welcher 38,5—39,0 % Traubenzucker nach der vorgeschriebenen Behandlung liefert.

**) Bei der Syrupfabrikation vermeiden die Fabrikanten ängstlich, den Dextringehalt der Syrupe durch längeres Kochen zu verringern, weil der Syrup sonst nicht Syrup bleibt, sondern nach einigen Wochen erstarrt.

Nichtzucker 8,82—1,29, im Mittel 5,02 %. Die Menge des durch Zerstörung der Lävulose mittelst Salzsäure gefundenen Traubenzuckers*) ist mehr, respective weniger, als Traubenzucker nach Fehling-Sachsse plus dem aus dem Rohrzucker abgespaltenen Traubenzucker um — 2,44 bis + 2,27.

Bezüglich der Mittheilungen von Sieben über die Zusammensetzung des Stärkezuckersyrups kann ich hier nur auf das umfangreiche Original Bezug nehmen, welches sich im Auszuge nicht gut wiedergeben lässt.

Die blaue Färbung des aus Centrifugenmilch bereiteten Backsteinkäses soll nach M. Schmoeger**) davon herrühren, dass unter Umständen aus der Centrifugentrommel Eisen in die Milch gelangt; wenigstens kann man durch Zusatz von etwas Eisenlösung zu der zu verkäsenden Magermilch willkürlich blaue Käse erzeugen.

Der Essig wird nach Bennet F. Davenport***) in der Stadt Boston dann für verfälscht erachtet, wenn derselbe weniger Säure enthält als 5 % wasserfreier Essigsäure entspricht. Cider-Essig muss bei 212° F. (100° C.) nicht weniger als 1,5 % normalen Trockenrückstand hinterlassen.

Ueber die Gegenwart des Kupfers in Cerealien hat Edward F. Willoughby†) eine interessante Arbeit veröffentlicht, welche jedoch speciell Analytisches nicht enthält. Ich verfehle nicht, auf dieselbe aufmerksam zu machen.

Die Bestimmung der Trockensubstanz im Malz ist bisher nach sehr verschiedenen Vorschriften ausgeführt worden, welche — wenigstens theilweise — gleichzeitig eine Zersetzung der Malztrockensubstanz zur Folge hatten. Adolf Ott††) hat nun durch Versuche zu ermitteln gesucht, in wie weit die Resultate der Wasserbestimmung von der Art des Trocknens abhängig sind, welche etwaigen Zersetzungsproducte dabei entweichen und wie die Menge der letzteren auf ein Minimum beschränkt

*) 42,89—24,25 %.

**) Bericht über die Thätigkeit des milchwirthschaftlichen Instituts zu Proskau für das Jahr vom 1. April 1883 bis 1. April 1884, S. 7; vom Verfasser eingesandt.

***) Document 62—1884 City of Boston. Annual report of the inspector of vinegar. Vom Verfasser eingesandt.

†) The Analyst **8**, 83.

††) Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1884; vom Verfasser eingesandt.

werden kann. Aus den zahlreichen Versuchen des Verfassers ergibt sich im Wesentlichen, dass die im Malze enthaltene Stärke beim Trocknen wenigstens 1 % vom Gewichte des Malzes an Wasser hartnäckig zurückhält und weder im Vacuum noch im Luftbade bei 100—105 ° C., wohl aber beim Erhitzen des Malzes im trocknen Gasstrom (Luft-, Wasserstoffstrom etc.) abgibt. Die bei 100 ° im Luftbade getrocknete Malzstärke verliert im trockenen Luftstrom schon bei 85—90 ° C. circa 1/2 % Wasser, was zu Ungunsten der Nägeli'schen Stärkeformel $C_{36} H_{62} O_{31}$, und für die ältere von Mulder, beziehungsweise Liebig, angegebene Formel $C_6 H_{10} O_5$ spricht. Beim Trocknen von Malz entweicht wahrscheinlich niemals (ausser bei übermässig langem Erhitzen) mehr als 0,5 %, in der Regel nicht mehr als 0.1—0,3 % *) anderweiter Stoffe (Kohlensäure, Stickstoffverbindungen etc.) mit dem Wasser. Durch Trocknen im Luftstrome bei 50—60 ° C. lässt sich zwar die Menge dieser anderweiten entweichenden Stoffe beträchtlich vermindern und fast auf Null zurückführen, das Wasser aber nur sehr langsam und nicht vollständig entfernen. Auf Grund seiner Versuche hält Verfasser zum Trocknen von Malz das folgende Verfahren für richtig und zweckmässig: Das in ganzen Körnern abgewogene Malz wird fein geschroten, ohne Verlust in eine Trockenröhre gebracht und diese unter Durchleiten eines raschen, durch concentrirte Schwefelsäure getrockneten Luftstromes zunächst einige Zeit auf 70—90 ° erhitzt (um Kleisterbildung zu verhüten); alsdann wird die Temperatur auf 100—102 ° gesteigert. Die erste Wägung erfolgt nach 3—6 Stunden, die zweite nach weiteren 2 Stunden und so fort bis fast völlige Gewichtsconstanz erreicht ist. Der Luftstrom übt auf das Malz keine merklich oxydirende Wirkung; beim Trocknen im Wasserstoffstrom wurden fast dieselben Resultate erhalten.

Ueber eine Art Reisstärke, welche in ihrem Verhalten gegen Jod eine künstlich zunächst nicht hervorzubringende Abweichung von der gewöhnlichen zeigt, berichten U. Kreusler und F. W. Dafert.**) Die Stärkekörnchen des sogenannten Klebreis (Oryza glutinosa Loureiro) zeigen nämlich, auch wenn sie direct der Rispe entnommen sind, nach Koernicke statt der gewöhnlichen Blau- oder Violettfärbung intensive Rothfärbung. Kreusler und Dafert haben dieses Verhalten unter-

*) bei altem Malze etwas mehr als bei neuem.

**) Landwirthschaftliche Jahrbücher, von den Verfassern eingesandt.

sucht und kommt dasselbe nach ihnen in der That den Stärkekörnchen selbst zu. Der Kleister derselben färbt sich mit wenig Jod violblau, mit mehr braunviolett und mit noch mehr braunroth.

Ueber Prüfung der Hefe auf Gährkraft nach den von Meissl*) und von Hayduck**) publicirten Verfahren ist eine Arbeit von E. Meissl und C. Ventin***) erschienen. Dieselbe kommt auf Grund einer grossen Anzahl von Versuchen und Erwägungen zu dem Schluss, dass die Methode Meissl's den praktischen Verhältnissen entsprechend die Triebkraft einer Hefe genügend genau bestimmen lasse. Vielleicht könne durch Erhöhung des Zuckergehaltes der Nährlösung und andere Verbesserungen die Genauigkeit der Methode noch erhöht werden; doch halten die Verfasser solche Verbesserungen bei einer bereits eingebürgerten Methode erst dann für angezeigt, wenn dieselben allgemein angenommen werden. Die Methode Hayduck's soll zur Werthschätzung der Hefe weniger geeignet sein, weil ihre Resultate nicht so übereinstimmend mit den Ergebnissen der Praxis ausfallen. Die auf diese Arbeiten sich beziehenden Bemerkungen von Hayduck†) und Meissl††) können hier nur erwähnt werden, da dieselben wesentlich Neues nicht bringen.

Bei Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum nach der von Liebermann†††) modificirten Methode Victor Meyer's§) ist Stoddart§§) zu etwas anderen Resultaten gekommen, als Beilstein.§§§) John T. Stoddart*†) hat nun seine früheren Versuche wiederholt und erweitert. Nach ihm legt Beilstein mehr Werth auf Erzielung constanter Resultate bei Bestimmung des Entflammungspunktes, als auf die nach dem Autor wichtigere Ermittelung des niedrigsten möglichen Entflammungspunktes. Zur Bestimmung des letzteren verwendet Stoddart den bekannten (l. c.) Apparat, dessen

*) Diese Zeitschrift **23**, 264.

) Diese Zeitschrift **23, 265.

***) Zeitschr. f. Spiritusindustrie **7**, 130; von den Verfassern eingesandt.

†) Zeitschr. f. Spiritusindustrie **7**, No. 8 und 16.

††) ebendas. **7**, 389.

†††) Diese Zeitschrift **21** 321.

§) Diese Zeitschrift **20**, 28.

§§) Diese Zeitschrift **22**. 310.

§§§) Diese Zeitschrift **22**, 309.

*†) American Chemical Journal **6**, 1; vom Verfasser eingesandt.

Dimensionen und Handhabung er folgendermaassen angibt. Der Oelcylinder soll einen Durchmesser von mindestens 2.5 *cm*, keinesfalls jedoch über 4 *cm*, besitzen. Dieser Cylinder soll 50 *cc* Petroleum so fassen, dass bei durchgehendem Luftstrom die Oberfläche des Schaumes 5 *cm* von dem oberen Rande entfernt ist. Der Oelbehälter soll in das Wasserbad bis zur Höhe des Oelniveaus eingestellt und die Wärme des ersteren in der Nähe des Entflammungspunktes höchstens um 2° C. in der Minute steigen. Der durch das Petroleum geleitete Luftstrom soll auf der Oberfläche desselben einen mindestens 1 *cm* hohen Schaum erzeugen. Das Zündflämmchen wird alle 0,5° C., oder in der Nähe des Entflammungspunktes öfter, eine Secunde lang an die Oeffnung des Cylinders gebracht. In der Nähe des Entflammungspunktes sieht man einen blauen Schleier von verbrennendem Dunst um die Zündflamme, welcher beim Entflammen sich vom Zündflämmchen losreisst und auf die Oberfläche des Oeles niederfällt. Ist dies bei einem Versuche geschehen, so wiederholt man denselben mit einer frischen Oelprobe, lässt jedoch jetzt den Luftstrom nun erst 1—3 Minuten vor dem zuerst ermittelten Entflammungspunkt spielen. Als Zündflamme dient eine aus einer Löthrohrspitze brennende Gasflamme von ungefähr 0,5 *cm* Länge.

Bestimmung des specifischen Gewichtes, der Kokssubstanz und des Porenraumes in Steinkohlenkoks. C. Reinhardt*) füllt einen genau ausgemessenen Maasskolben von 250 oder 500 *cc* etwa zur Hälfte mit Wasser, fügt 20—50 *g* Kokspulver (welches durch ein Sieb mit 12 Maschen pro 1 *cm* Länge gegangen ist) zu, erhitzt letzteren etwa eine Viertelstunde lang auf einer Asbestplatte zum Kochen, kühlt völlig ab, füllt zur Marke auf und wägt. Sei

G das Gewicht des eingewogenen Kokspulvers,
G_1 « « « Kolbens + Wasser,
G_2 « « « « + « + Koks,
s das gesuchte specifische Gewicht des Kokspulvers, beziehungsweise porenfreien Koks, so ist

$$s = \frac{G}{G_1 - (G_2 - G)}.$$

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von porenhaltigen Koks werden mit Hülfe von Fuchsschwanzsäge und Feile aus ge-

*) Stahl und Eisen, vom Verfasser eingesandt.

trockneten Koksstücken parallelepipedische Stücke geschnitten. Am besten wählt man die Dimensionen der Basis so, dass die grösste Diagonale 45 *mm* nicht überschreitet; die Höhe kann 40, 50, 60 *mm* betragen. Um die Schnitte bequem ausführen zu können, bedient man sich des Fig. 33 und 34 abgebildeten Holzrahmens: b b ist der Führungsschlitz für die Säge, c eine Druckschraube um das Koksstück fest einpressen zu können. Man befreit den fertigen Körper mittelst einer Zahnbürste von Staub, trocknet ihn nochmals, bestimmt sein Totalgewicht und misst ihn aus. Wenn

Fig. 33.

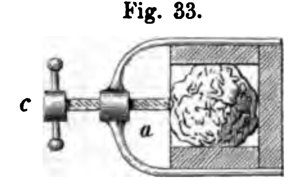
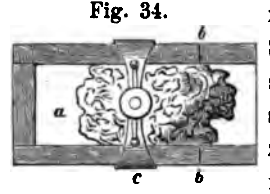


Fig. 34.



G das Gewicht des Prismas,

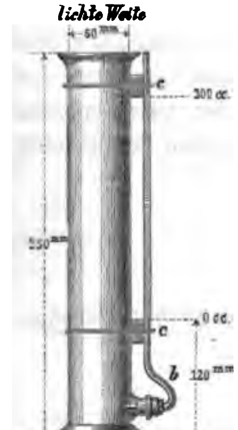
V sein Volumen in Cubikcentimetern,

s_1 das gesuchte specifische Gewicht des Koks in Stückform ist, so ist

$$s_1 = \frac{G}{V}.$$

Die Methode ist sehr genau. Kann man solche Prismen nicht anfertigen, so bestimmt man das Volumen eines getrockneten, mittelst Zahnbürste von Staub befreiten, genau gewogenen Koksstückchens, indem man dasselbe im bedeckten Becherglase mit Alkohol 5 Minuten lang kocht, das Ganze erkalten lässt, das Koksstückchen mit einer leichten Zange erfasst, einige Secunden abtropfen lässt und alsdann behutsam in einen Messcylinder überführt, welcher mit 93 procentigem, fuchsingefärbtem Alkohol beschickt ist. Die durch das Einführen des völlig mit Alkohol getränkten Koksstückchens bewirkte Volumzunahme der Flüssigkeit im Messcylinder entspricht natürlich dem Werthe V der soeben gegebenen Gleichung. Zur Ermöglichung eines genaueren Ablesens (bis auf 1 *cc*) besitzt der anzuwendende Messcylinder am besten die in Fig. 35 abgebildete Form. Die Graduirung desselben befindet sich auf dem 3 *mm* weiten Röhrchen b; c c sind Korke, welche dem Röhrchen dadurch mehr Halt verschaffen, dass dasselbe an diesen Stellen mit Bindfaden an das grosse Gefäss befestigt ist.

Fig. 35.



Bedeutet nun

s das specifische Gewicht des Koks in Pulverform,

s_1 « « « « « « Stückform,

v Volumprocente an Porenräumen,

v_1 « « Kokssubstanz, so ist

$$v_1 = \frac{100\, s_1}{s} \text{ und } v = 100 - v_1.$$

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

Franz Hofmeister.

Zur Bestimmung der Alkalien im Harne empfiehlt Th. Lehmann*) 100 *cc* Harn (im Falle das specifische Gewicht über 1,020 beträgt, bloss 50 *cc*) in einer etwa 60 *cc* fassenden Platinschale mit 3—4 *g* Ammoniumsulfat zu versetzen, auf dem Wasserbad zur Trockne einzudampfen und zu veraschen. Wegen der Nichtflüchtigkeit der gebildeten Alkalisulfate braucht dabei stärkeres Erhitzen nicht so sorgfältig wie sonst vermieden zu werden. Ist die erhaltene Asche nicht rein weiss, so wird sie mit einigen Tropfen Schwefelsäure benetzt und nach Abrauchen der überschüssigen Säure nochmals geglüht. Hierauf wird sie in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen, das Filtrat mit Barytwasser gefällt und nach bekannter Vorschrift weiter behandelt. Die so erhaltenen Werthe sind nach Lehmann etwas höher, als wenn man nach dem üblichen Verfahren die Fällung mit Baryt im ursprünglichen Harn vornimmt.

Ueber Nachweis und Bestimmung von Ammoniak in thierischen Flüssigkeiten. J. Latschenberger**) versetzt die zu untersuchende Flüssigkeit mit dem gleichen Volum kalter, gesättigter Kupfervitriollösung, fügt sodann so lange Barytwasser hinzu, bis neutrales Lackmuspapier***) durch einen Tropfen der Flüssigkeit nicht mehr verändert wird und prüft das wasserklare Filtrat mit Nessler's Reagens. Frischer Menschen- und Hundeharn gibt unter diesen Verhältnissen einen dunkelbraunen Niederschlag, ebenso Kuhmilch; Rindsblut nur eine dunkel-

*) Zeitschrift f. physiologische Chemie **8**, 508.

) Monatshefte für Chemie **5, 129.

***) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 122.

braune Färbung; Rindsgalle, die nur Spuren von Ammoniak enthält, bloss Gelbfärbung. Durch Controlversuche hat sich Latschenberger überzeugt, dass das nachgewiesene Ammoniak nicht erst in Folge der Einwirkung der angewandten Reagentien auftritt.

Die Bemühungen des Verfassers den eingeschlagenen Weg auch der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks dienstbar zu machen, führten zur Ausarbeitung eines colorimetrischen Verfahrens, betreffs dessen recht umständlicher Ausführung auf das Original verwiesen werden muss.

Bestimmung des Harnstoffs mit Bromlauge. H. J. Hamburger hat neuerdings seine bereits im vorigen Hefte*) erwähnten Untersuchungen über die Bestimmung des Harnstoffs mit unterbromigsaurem Natron ausführlich mitgetheilt.**) Erforderlich zur Ausführung der Bestimmung sind: 1) eine Bromlauge, welche durch Auflösen von 30 *g* festen Natriumhydroxyds in 1 *l* Wasser, Schütteln mit 20 *cc* Brom und Filtriren durch Asbest erhalten wird, 2) eine $^4/_{10}$ Normal-Arsenlösung (19,8 *g* arsenige Säure und 10,6 *g* reines kohlensaures Natron im Liter), 3) eine Zehntelnormallösung von Jod in Jodkalium. Bei Ausführung der Titrirung wird zunächst das Verhältniss zwischen Jod- und Arsenlösung bestimmt, indem man 10 *cc* der letzteren mit 20 *cc* einer gesättigten Jodlösung versetzt, dann einige Tropfen klarer Stärkelösung und schliesslich so lange Jodlösung hinzufügt, bis Blaufärbung eintritt. Hierauf stellt man den Wirkungswerth der Bromlauge gegen die Arsenlösung fest, indem man 10 oder mehr Cubikcentimeter Bromlauge abmisst, dazu einen Ueberschuss von 1, 2 oder 3 Cubikcentimetern der Arsenlösung fliessen lässt, durch die Flüssigkeit 10—15 Minuten Kohlensäure leitet, mit etwa 20 *cc* einer nahezu gesättigten Sodalösung und einigen Tropfen Stärkekleister versetzt und das überschüssige arsenigsaure Natron mit Jodlösung zurücktitrirt. Ferner wird der Wirkungswerth der Bromlauge gegen Harnstoff bestimmt, indem man einer abgemessenen Menge Harnstofflösung von bekanntem Gehalt vorsichtig so viel Bromlauge hinzufügt, bis die Flüssigkeit gelbe Färbung angenommen hat, dann noch einen Ueberschuss von 1, 2 oder 3 *cc* hinzutreten lässt und nunmehr, wie oben angegeben, das überschüssige Brom mit Arsenlösung zurücktitrirt.

Bei Ausführung der Bestimmung im Harn fügt man zu 10 (oder 20) *cc* desselben vorsichtig unter Umschütteln Bromlauge hinzu, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, lässt hierauf noch 1, 2 oder 3 *cc* Brom-

*) Diese Zeitschrift **23**, 593.

) Zeitschrift für Biologie **20, 286.

lauge als Ueberschuss hinzutreten, wartet 5—10 Minuten, setzt dann Arsenlösung zu, bis die Flüssigkeit heller gelb wird, prüft ob Jodkaliumstärkepapier nicht mehr von der Flüssigkeit gebläut wird und fügt dann noch etwa 3 *cc* Arsenlösung im Ueberschuss hinzu. Jetzt leitet man Kohlensäure durch, setzt etwa 20 *cc* Sodalösung und einige Tropfen Stärkekleister hinzu und bestimmt mittelst Jodlösung den Arsenüberschuss. Der Titer der Bromlauge ändert sich nach Hamburger's Erfahrungen nur allmählich. Auch hat sich der Verfasser durch mannigfach veränderte Vorversuche überzeugt, dass zwischen der Menge des angewandten Harnstoffs und des verbrauchten Broms bei verschiedenen Concentrationen strenge Proportionalität herrscht.

Ueber Nachweis und Bestimmung des Acetons im Harn. Angeregt durch die Untersuchungen v. Jaksch's*) haben sich C. le Nobel**) und F. Penzoldt***) mit dem Nachweis des Acetons und verwandter Substanzen im Harn beschäftigt. Da die von Jaksch für den Acetonnachweis benutzte Lieben'sche Jodoformprobe von einer ganzen Reihe von Substanzen gegeben wird, darunter auch von Aethylalkohol, welcher mehrfachen Angaben zufolge ebenfalls im Harn auftreten kann, waren beide Untersucher bemüht, Acetonreactionen von geringerer Verbreitung aufzufinden.

Von solchen Reactionen bringt le Nobel nachstehende in Vorschlag:

1. Gunning's Modification der Lieben'schen Probe. Nach Gunning†) liefert eine mit Jodtinctur und Ammoniak versetzte Acetonlösung Jodoform, Aethylalkohol aber nicht. Bei Ausführung der Probe versetzt man die mit Ammon stark alkalisch gemachte Flüssigkeit tropfenweise mit Jodtinctur oder Jodjodammoniumlösung bis der anfangs entstehende schwarze Niederschlag (von Jodstickstoff) nicht mehr sofort verschwindet. Bei Anwesenheit von Aceton tritt an Stelle des schwarzen Niederschlags mehr oder weniger rasch weisse milchige Trübung, die sich schliesslich unter Abscheidung von krystallinischem Jodoform klärt. Ist die Verwechslung von Aceton mit Alkohol wegen Abwesenheit des letzteren ausgeschlossen, so kann statt Jodtinctur Jodjodkaliumlösung zur Verwendung kommen.††)

*) Diese Zeitschrift **22**, 296.

) Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde 1883 und Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **18, 6.

***) Deutsches Archiv für klinische Medicin **34**, 127.

†) Bardy, Journal de Pharmacie et de Chimie 1881 p. 30.

††) Nach v. Jaksch gibt Alkohol mit Jodjodkalium und Ammoniak erst einen Niederschlag, wenn er in der Menge von 7,5 *mg* vorhanden ist.

Die Empfindlichkeit der Probe ist eine ausserordentliche; sie gestattet noch 0,0001 *mg* in 1 *cc* Flüssigkeit zu erkennen.

2. Probe von Reynolds-Gunning. Die von Reynolds beobachtete Fähigkeit des Acetons bei Gegenwart von Alkali Quecksilberoxyd in Lösung zu halten, ist zuerst von Gunning zum Nachweis des Acetons benutzt worden. Die genauesten Resultate gibt die Probe,*) wenn man Quecksilberchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat versetzt, bis das Gemenge stark alkalisch reagirt, jetzt die Aceton haltende Flüssigkeit hinzusetzt und die Mischung stark schüttelt. Man filtrirt und prüft das Filtrat, welches absolut klar sein muss, auf Quecksilber, entweder mit Zinnchlorür in saurer Lösung oder durch vorsichtiges Schichten mit Schwefelammonium. Le Nobel vermochte mit dieser Probe noch 0,01 *mg* Aceton in 1 *cc* Wasser nachzuweisen. Sowohl diese wie die vorhergehende Reaction sind wohl zur Prüfung der Harndestillate, nicht aber des Harns selbst geeignet.

3. Nitroprussidprobe nach Weyl. Wie Legal**) hat auch le Nobel die Weyl'sche Kreatininprobe zum Nachweis des Acetons tauglich gefunden. Sie gestattet noch den Nachweis von $^1/_4$ *mg* Aceton. Doch tritt bei minimalen Quantitäten Aceton die rothe Farbe in alkalischer Flüssigkeit gar nicht hervor, wohl aber wird die gelbe Mischung durch Säuren deutlich violett. Bei Verwendung concentrirter Reagentien wird die Färbung, welche weder durch Alkohol noch durch erhöhte Temperatur beeinträchtigt wird, deutlicher.

Betreffs der Ausführung der Probe im ursprünglichen Harn macht le Nobel darauf aufmerksam, dass in allen indicanreichen Harnen die durch Anwesenheit von Kreatinin bedingte, erst rubinrothe, dann gelbe Färbung nach Zusatz von Essigsäure in eine grüne übergeht, welche jedoch beim Erhitzen verschwindet. Diese grüne Färbung kann die violette, bei Anwesenheit von Aceton auf Säurezusatz eintretende Nüance verdecken. Schüttelt man aber den Harn mit acetonfreiem***) Aether oder Chloroform aus, so gibt der Auszug deutlich die Acetonreaction.

4. Nitroprussidprobe von le Nobel. Setzt man Nitroprussidnatrium und Ammoniak oder kohlensaures Ammon zu Aceton, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich, schneller beim Schütteln mit Luft oder

---

*) Weekblad voor Pharmacie 1883.

) Diese Zeitschrift **22, 464.

***) Käuflicher Aether enthält manchmal grosse Mengen Aceton.

beim Versetzen mit einigen Tropfen einer starken Säure (wobei aber die Mischung alkalisch bleiben muss) erst rosenroth, dann mehr oder weniger dunkel violett-weinroth. Beim Erwärmen verschwindet die Färbung, tritt jedoch beim Erkalten wieder hervor; beim Kochen mit Säure schlägt die Farbe in Grünblau um. Dieses Farbenspiel schliesst eine Verwechselung mit Sulfiden aus, die bekanntlich mit Nitroprussidsalzen eine ähnliche Reaction geben. Kreatinin gibt die Probe nicht.

Bei Untersuchung von Harn auf Aceton versetzt le Nobel zunächst 10—20 *cc* mit einer verdünnten, aber noch hellroth gefärbten Lösung von Nitroprussidnatrium und starker (etwa 55 procentiger) Kalilauge. Verschwindet die dabei zunächst auftretende rubinrothe Färbung langsam um einer gelben Platz zu machen, wird sie nach Zusatz von Essigsäure violett, gibt endlich eine andere Probe des Harns mit Nitroprussidnatrium und Ammoniak rothviolette Färbung, dann hält le Nobel die Anwesenheit einer grossen Menge von Aceton für erwiesen. Handelt es sich um einen geringeren Gehalt, so wird der Harn mit Salzsäure (3 Theile auf 100) versetzt und ein Fünftel abdestillirt. Dabei geht alles Aceton über. Das Destillat theilt le Nobel in drei ungefähr gleiche Theile und stellt mit diesen die Weyl-Legal'sche Probe, die Gunning-Lieben'sche Reaction mit Jod und Ammoniak, endlich die Reynolds-Gunning'sche Quecksilberreaction an. Gibt die Weyl-Legal'sche Probe keine Reaction, so enthält das Destillat weniger als $^1/_2$ *mg* Aceton. Fallen sämmtliche Proben positiv aus, so hält le Nobel den Nachweis von Aceton für gesichert.

Bei leicht gefärbten diabetischen Harnen, welche mittlere Mengen Aceton enthalten, ist die Destillation überflüssig, da die Reactionen mit Nitroprussidnatrium sehr deulich ausfallen. Man kann sogar nach der Intensität der mit Nitroprussidsalz, Kali und Essigsäure auftretenden Färbung den Acetongehalt annähernd schätzen, indem man den Harn so lange verdünnt, bis 10 *cc* eben noch deutliche Reaction geben. Da $^1/_2$ *mg* Aceton in 10 *cc* eben noch nachweisbar ist, so lässt sich dann unter Einrechnung der Verdünnung der Acetongehalt schätzungsweise angeben. Auf dunkel gefärbte Harne sind die Proben mit Nitroprussidsalz, namentlich die le Nobel'sche Modification (mit Ammoniak), weniger anwendbar.

Eine weitere neue Acetonreaction ist die von J. Penzoldt empfohlene Indigoprobe, welche auf der von Baeyer und Drewson*)

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **15**, 2856.

beobachteten Bildung von Indigo beim Zusammenbringen von Aceton und Orthonitrobenzaldehyd in alkalischer Lösung beruht. Man erhitzt einige Krystalle des Nitrobenzaldehyds mit wenig Wasser bis zur Lösung, kühlt ab, wobei sich der Aldehyd als weissliche Trübung abscheidet, fügt die zu untersuchende Flüssigkeit hinzu und macht mit Natronlauge deutlich alkalisch. Bei Anwesenheit von Aceton tritt erst Gelb-, dann Grünfärbung, schliesslich im Verlauf von etwa 10 Minuten Abscheidung von Indigo ein. Sind nur Spuren von Aceton vorhanden, so kann die ausgeschiedene geringe Menge Indigo durch Ausschütteln der gelb gefärbten Flüssigkeit mit Chloroform an der Blaufärbung des letzteren erkannt werden. Der Nachweis gelingt noch bei einer Verdünnung von 1 : 2000 bis 1 : 2500. Bei unmittelbarer Ausführung im Harn geht die Empfindlichkeit der Probe nur bis zu einer Verdünnung von 1 : 1000. Alkohol und Milchsäure geben die Reaction nicht, ebensowenig Acetessigäther, wohl aber Acetessigsäure, ferner (nach Baeyer) Aldehyd, Acetophenon und Brenztraubensäure. Penzoldt zieht seine Probe trotz der geringen Empfindlichkeit der Lieben'schen Jodoformprobe als zuverlässiger vor.

Ueber die Brauchbarkeit der mitgetheilten von le Nobel und Penzoldt eingeführten Acetonreactionen hat bereits R. v. Jaksch*) eingehende Untersuchungen angestellt. Was ihre Empfindlichkeit betrifft, so stehen sie nach seinen Erfahrungen sämmtlich der Lieben'schen Jodoformprobe nach. Dieselbe lässt 0,01 *mg* Aceton sofort erkennen, versagt aber auch bei 0,001 und 0,0001 *mg* nicht, wenn man die Probe genügend lange (24 Stunden) stehen lässt. Für die Empfindlichkeitsgrenze der von le Nobel vorgeschlagenen Reactionen findet v. Jaksch annähernd dieselben Werthe wie der genannte Autor, mit dem Unterschied, dass er der Gunning-Lieben'schen Probe (mit Ammoniak) eine geringere Empfindlichkeit zuschreibt, so dass sie nicht, wie nach le Nobel anzunehmen wäre, der Lieben'schen Reaction gleichkommt. Penzoldt's Indigoprobe steht sämmtlichen übrigen Proben nach, da sie schon versagt, wenn die Acetonmenge weniger als 1,6 *mg* beträgt.

In Betreff der Zuverlässigkeit der Proben erhebt v. Jaksch gegen die Gunning'sche und Reynolds'sche Reaction keinen Einwand, wohl aber gegen die Nitroprussidprobe in ihren verschiedenen Modificationen. Bei vergleichender Untersuchung der Destillate zahlreicher

*) Zeitschrift für klinische Medicin 8, 115.

Harne fand er nämlich, dass die Nitroprussidprobe öfter trotz ihrer geringen Empfindlichkeit an Intensität der Jodoformprobe gleich kam, oder sie sogar übertraf. Namentlich die le Nobel'sche Modification gab fast immer ein positives Resultat. Es erklärt sich dies nach v. Jaksch daraus, dass das Parakresol, das gemeinste Phenol des Harns, ein ähnliches Verhalten gegen Nitroprussidnatrium aufweist wie Aceton. Seine wässerige Lösung, mit dem genannten Reagens und Kalilauge versetzt, nimmt eine rothgelbe Färbung an, die auf Essigsäurezusatz in Hellrosenroth übergeht. Verwendet man statt Kalilauge Ammoniak (Reaction von le Nobel), so wird die Flüssigkeit im Verlauf von mehreren Minuten, auf Zusatz von Essigsäure aber schon in wenigen Secunden, hellrosa.

Auch über die quantitative Bestimmung des Acetons im Harn liegen neue Angaben vor. Die von v. Jaksch benutzte photometrische Methode*) hält le Nobel für unzuverlässig, da nicht ausgemacht sei, dass das erhaltene Jodoform ausschliesslich von Aceton, nicht aber auch von Alkohol herrühre. Als weitere Schattenseite des Verfahrens betrachtet er den Umstand, dass nicht immer ein klares Destillat erhalten wird, eine Angabe, die v. Jaksch, sorgfältiges Arbeiten vorausgesetzt, rundweg in Abrede stellt.

Le Nobel selbst hat zur annähernden Bestimmung des Acetons verschiedene Verfahren in Gebrauch gezogen. Von der Verwendung der Nitroprussidprobe zu diesem Zwecke war schon oben die Rede. Zu gleichem Zweck diente ihm auch die Reynolds-Gunning'sche Quecksilberprobe, sowie die Jodjodammonreaction. Von 100 *cc* Harn destillirte er nach Ansäuern mit 3 *cc* starker Salzsäure 50 *cc* ab und theilte das Destillat in 2 gleiche Portionen. 5 *cc* von der einen Hälfte wurden so lang verdünnt, bis 10 *cc* der Flüssigkeit eine eben so deutliche Quecksilberprobe gaben als $^{1}/_{10}$ *mg* Aceton in 10 *cc* Wasser. Gaben 5 *cc* des Destillates für sich keine Reaction, so musste eine grössere Menge genommen werden. Die andere Hälfte des Destillates wurde mit Jod und Ammon in gleicher Weise geprüft.

Bei Nachprüfung dieser Angaben gelangte v. Jaksch zu dem Resultat, dass weder die Intensität des braunen Niederschlags von Schwefelquecksilber, noch die Rothfärbung bei Anwendung von Nitroprussidnatrium und Ammon der Menge des in Lösung befindlichen Acetons

*) Diese Zeitschrift **22**, 297.

auch nur annähernd entspricht, so dass die vorgeschlagenen Methoden nicht zur Bestimmung dienen können.

Auf die Discussion, die sich betreffs des Vorkommens des Acetons im Harn unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen zwischen v. Jaksch einerseits, le Nobel und Penzoldt andererseits entsponnen hat, ist hier nicht der Ort einzugehen. Nur sei hervorgehoben, dass le Nobel aus seinen Versuchen auf die Anwesenheit eines flüchtigen Stoffes im Harn schliesst, welcher wohl die Lieben'sche Jodoformreaction, nicht aber die anderen von ihm angeführten Acetonreactionen liefert, während v. Jaksch dieses Verhalten durch die überlegene Empfindlichkeit der Lieben'schen Reaction dem Aceton gegenüber erklärt.

Ueber das Verhalten von Aceton, Peptonen und Eiweisskörpern gegen Diazobenzolsulfosäure. Die Bildung von rothen und gelben Farbstoffen beim Zusammenbringen mit Diazobenzolsulfosäure und Alkali ist eine vielen organischen Stoffen zukommende Reaction.*) Zu den Substanzen, die im Harn eine derartige Färbung veranlassen können (Ehrlich'sche Harnprobe), sind nach Petri**) auch Aceton und die Eiweissstoffe zu rechnen. Aceton gibt in wässeriger Lösung mit Diazobenzolsulfosäure und Alkali tiefrothe Färbung ohne bläulichen Schein und ohne charakteristisches Spectralverhalten. Pepton und Eiweisskörper in wässeriger Lösung geben, mit dem Reagens versetzt, schwache Gelbfärbung, die auf Zusatz von Ammoniak oder fixem Alkali, je nach der Concentration, in's Orangegelbe bis Tief-Braunrothe übergeht. Am intensivsten tritt die Färbung auf, wenn man eine concentrirte alkalische Peptonlösung mit einer frisch bereiteten alkalischen Lösung der Diazosäure versetzt; sie ist tief braunroth mit blutrothem Schüttelschaum. Mit dem Spectralapparat lässt sie eine mehr oder weniger intensive Absorption des stärker brechbaren Theils des Spectrums erkennen. Von der gelben Färbung, welche Ammoniak allein mit der Diazobenzolsulfosäure gibt, ist die Peptonreaction durch das mehr rothe Colorit unterschieden. Durch Reduction mit Natriumamalgam oder Zinkstaub bei Luftzutritt geht der rothgelbe Farbstoff in einen fuchsinrothen über, dessen Verhalten völlig mit jenem zusammenfällt, das Lösungen von Traubenzucker und Aldehyden***) auf Zusatz des Reagens bei gleicher

*) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 501.

) Zeitschrift für physiol. Chemie **8, 291.

***) Diese Zeitschrift **22**, 466.

Behandlung darbieten. Die fuchsinrothe Lösung zeigt bei geeigneter Verdünnung zwei Absorptionsmaxima, das eine beginnt hinter D und geht über F hinaus, das zweite, stärkere liegt bei G, von wo an sich anscheinend gleichmässige Absorption über das Violett erstreckt. Vorsichtiges Neutralisiren mit einer Mineral- oder organischen Säure bringt den Farbstoff zum Verschwinden. Es bleibt dann bloss eine gelbe Färbung zurück, welche auf Zusatz von mehr Mineralsäure wieder in Roth übergeht, das jedoch von dem früheren Fuchsinroth deutlich verschieden ist und im Spectroskop nur eine gleichmässige Absorption von D ab, in verdünnter Lösung von E ab, erkennen lässt. Durch Zusatz von fixem Alkali, nicht aber von Ammoniak, wird der ursprüngliche fuchsinrothe Farbstoff, der durch das breite Absorptionsband im Grün charakterisirt ist, wieder erhalten.

Oxybuttersäure im diabetischen Harn. In schweren Fällen von Zuckerharnruhr enthält der Harn, wie E. Külz*) und O. Minkowski**) nachgewiesen haben, zuweilen neben der mit Eisenchlorid sich roth färbenden Substanz (Acetessigsäure) erhebliche Mengen einer Oxybuttersäure, welche in ihren Eigenschaften bis auf das ihr zukommende Linksdrehungsvermögen mit der von Wislicenus***) beschriebenen, aber inactiven β-Oxybuttersäure übereinstimmt. Ihre Anwesenheit kann die polarimetrische Bestimmung des Zuckers merklich beeinträchtigen. Zur raschen Orientirung über ihr Vorkommen kann man sich nachstehenden, von Külz angegebenen Verfahrens bedienen: 100 *cc* des eiweissfreien oder, wenn nöthig, durch Coagulation in der Wärme unter Zusatz von Essigsäure von Eiweiss befreiten Harns werden in einem Kölbchen mit einem erbsengrossen Stück Presshefe versetzt. Nach vollständiger Vergährung wird mit Bleizucker gefällt und das Filtrat im Polarisationsapparat untersucht. Ist Linksdrehung vorhanden, so wird eine grössere Menge des Harns nach dem Vergähren eingedampft und erweist sich die darin enthaltene linksdrehende Substanz als nicht fällbar durch Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak, so ist die Anwesenheit von Oxybuttersäure sehr wahrscheinlich. Wird jedoch die linksdrehende Substanz durch eines der genannten Fällungsmittel gefällt, so handelt es sich um andere linksdrehende Substanzen, wie sie auch im normalen Thier- und Menschenharn vorkommen.†)

*) Zeitschrift für Biologie **20**, 157.
) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie **18, 35 u. 147.
***) Annalen d. Chemie und Pharmacie **149**, 205.
†) Vergl. diese Zeitschrift **15**, 366.

Zum sicheren Nachweis dürfte sich nach Minkowski ein umständlicheres Verfahren empfehlen. Der Harn wird eingedampft, mit Alkohol extrahirt, das Extract nach Verjagen des Alkohols in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug, nach dem Verdunsten des Aethers in Wasser aufgenommen, scheidet nach einiger Zeit schmierige Substanzen ab, von denen abfiltrirt wird. Das mit Thierkohle möglichst entfärbte und mit Natronlauge genau neutralisirte Filtrat dampft man auf dem Wasserbad zum dicken Syrup ein. Versetzt man diesen mit einigen Tropfen einer möglichst concentrirten Silbernitratlösung, so erstarrt er bei Anwesenheit von Oxybuttersäure zu einem Brei von haarfeinen, dicht verfilzten Krystallen, die bei genügender Menge leicht aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt und durch ihren Metallgehalt genauer charakterisirt werden können.

Die specifische Drehung der freien Säure findet Minkowski $(\alpha)_D = -20{,}6^0$, jene des Natronsalzes $(\alpha)_D = -15{,}0^0$, des Silbersalzes $(\alpha)_D = -10{,}1^0$. Külz findet für das Silbersalz $(\alpha)_j = -8{,}637$.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Lenz.

Ueber den forensisch-chemischen Nachweis mehrerer Pflanzenstoffe sind eine Anzahl Arbeiten von Schülern Dragendorff's veröffentlicht worden. Ernst Johannson*) macht Angaben über Colocynthin und das durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus demselben erhaltene Colocynthein, Elaterin, Bryonin. Das Colocynthin löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure gibt schon mit $^1/_{20}$ *mg* desselben eine allmählich eintretende, schön rothgelbe, schliesslich vollkommen rothe Färbung. Fröhde's Reagens**) erzeugt bei $^1/_{40}$ *mg* ziemlich schnell einen kirschrothen Farbenton, Vanadinschwefelsäure***) mit derselben Menge in wenig Secunden einen blutrothen Fleck, welcher von einem blauen Hof umgeben ist.

*) Inaugural-Dissertation, Dorpat 1884.

**) Reine Schwefelsäure, welche in jedem Cubikcentimeter 0,01 *g* molybdänsaures Natron enthält.

***) Lösung von 1 Th. vanadinsaurem Ammon in 200 Th. concentrirter Schwefelsäure.

Alkoholschwefelsäure *) färbt auch nach dem Erwärmen gelb (Unterschied von Solanin und Solanidin); ebenso verhält sich Colocynthin gegen Selenschwefelsäure.**) Mit Carbolsäure angefeuchtet und mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, tritt sehr bald eine blutrothe, in Gelbroth übergehende Färbung ein. Diese Reaction, welche Lindo für Elaterin angegeben hat,***) ist indess bei kleineren Mengen der zu untersuchenden Substanz nicht verwerthbar, da man schon mit den beiden Reagentien allein eine, wenn auch nicht so intensive Färbung erzielen kann. $^1/_{20}$ *mg* Colocynthin gibt, in einem Tropfen Wasser gelöst, nach Zusatz einer Tanninlösung eine geringe, $^1/_4$ *mg* eine deutliche, $^1/_2$ *mg* eine starke Trübung; basisch essigsaures Bleioxyd erzeugt schon mit der kleinsten Menge eine Trübung. Das Colocynthin geht aus der mit wenig verdünnter Schwefelsäure (8 Tropfen 1 : 8 verdünnte Säure auf 50 *cc* Lösung) angesäuerten Lösung nicht in Petroläther und in Benzol,†) gut dagegen in Chloroform über. Auch Aethyläther entzog etwas desselben der sauren Lösung; Essigäther erwies sich als ein ebenso gutes Lösungsmittel wie Chloroform. Colocynthin lässt sich aus neutraler Lösung weniger gut ausschütteln wie aus saurer und aus alkalischer noch weniger gut wie aus neutraler.

Colocyntheïn ist viel schwerer löslich in Wasser als Colocynthin, es geht aus saurer Lösung schwer in Petroläther, leichter in Benzol über. Mit Fröhde's Reagens bleibt es anfangs unverändert und färbt sich nach einiger Zeit schmutzig kirschroth; mit Vanadinschwefelsäure färben sich kleinere Mengen blau, grössere blutroth.

Zur Isolirung der beiden genannten Alkaloide in gerichtlichen Fällen schüttelt man den nach Dragendorff's bekannter Vorschrift erhaltenen, sauren, wässrigen Auszug zuerst mit Benzol aus, welcher Colocyntheïn löst; der rückständigen Lösung entzieht Essigäther††) das Colocynthin. Beide Alkaloide lassen sich ohne Schwierigkeit sowohl in den Organen als auch Excrementen nachweisen; ein Theil verlässt den Organismus durch den Harn, ein anderer grösserer Theil wird im Verlauf von 24 Stunden durch die Fäces ausgeschieden, ein dritter

*) Gleiche Theile Alkohol und concentrirte Schwefelsäure (Dragendorff) oder 9 Th. Alkohol, 6 Th. Schwefelsäure (von Rentelen).

**) 0,3 *g* selensaures Natron, 8 *cc* Wasser, 6 *cc* Schwefelsäure.

***) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 500.

†) an welches Colocyntheïn abgegeben wird, das spurweise auch in Petroläther löslich und im gewöhnlichen Colocynthin stets enthalten ist.

††) Chloroform gab keine guten Resultate.

Theil lagert sich in der Leber ab und gelangt durch die Galle wieder in den Darm. Das Colocynthin erleidet dabei eine theilweise Umwandlung in Colocyntheïn.

Das Elaterin ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer (1:125 nach Golding-Bird), in siedendem Alkohol leicht löslich; es krystallisirt in farblosen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln. Concentrirte Schwefelsäure färbt anfangs blassgelb, nach einiger Zeit*) bildet sich ein rother Saum, später wird die ganze Masse schön kirschroth und hält sich so viele Stunden. Fröhde's Reagens färbt erst grün, bald in Braun übergehend; die Färbung wird dann schwach rothbraun und verblasst endlich. Nach Anfeuchtung mit Carbolsäure tritt auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure fast momentan ein kirschrother Farbenton ein; Carbolsäure allein wird meist mit Schwefelsäure nur blassroth. Vanadinschwefelsäure färbt sich schon mit $^{1}/_{40}$ *mg* prachtvoll blau, in Hellgrün, später in Rothbraun übergehend. Gerbsäure bewirkt flockige Trübung. Nach Anfeuchtung mit Selensäure tritt auf Zusatz von Schwefelsäure in wenigen Secunden eine Rothfärbung ein, welche indess nicht so intensiv wie die mit concentrirter Schwefelsäure allein, sondern mehr blassroth ist. Beim Erwärmen mit Alkoholschwefelsäure erhält man nur eine gelbliche Färbung. Gut verwerthbar ist die von Köhler angegebene Reaction. Er versetzt die Substanz mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure, in welcher sich das Elaterin löst, verdunstet die Säure auf dem Wasserbade, wäscht den weissen, amorphen Rückstand mit kochendem Wasser und erhält auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine amaranthrothe Färbung. Die Reaction ist erst bei $^{1}/_{4}$ *mg* Elaterin deutlich wahrnehmbar. Die Reactionen des Elaterins treten langsam, oft erst nach einer Stunde ein, und nur die Reaction mit Vanadinschwefelsäure macht hiervon eine Ausnahme. Wurde zu 50 *cc* Wasser eine alkoholische Lösung von 0,01 *g* Elaterin gebracht, so gab die Mischung an Petroläther nichts ab,**) wohl aber entzogen Benzol oder Chloroform oder Essigäther ihr das Elaterin. In Mischung mit Harn, Blut, Speisebrei liess sich noch 0,001 *g* Elaterin***) (Methode wie bei Colocynthin) selbst dann nachweisen, wenn die Mischung gefault war.

---

*) bei $^{1}/_{2}$ *mg* schon nach einigen Minuten.

**) während nach Köhler Elaterin aus saurer Lösung leicht in Petroläther, theilweise in Chlorform, nicht in Benzol übergeht.

***) welches mit Zucker vermengt in Pulverform zugemischt wurde.

Bei Thierversuchen hat Johannson — im Gegensatz zu Köhler — gefunden, dass Elaterin weder im Blut noch in den Körperorganen, mit Ausnahme des Magendarmtractus, nachzuweisen war, und schliesst daraus, dass dasselbe nicht oder nicht nachweisbar vom Blute aufgenommen wird. Er fand ferner, dass Elaterin nicht die von Anderen beobachtete hochgradige, sondern nur eine geringe Entzündung des Magendarmtractus hervorrief. Auch Hiller konnte mit Gaben von 0,05 *g* keine toxischen Wirkungen erzielen. Die Ausscheidung des Elaterins aus dem Darmtractus geht sehr schnell vor sich, denn schon nach 9 Stunden ist es im Magen fast gar nicht, im Dünndarm nur noch in geringen Mengen vorhanden. Durch den Fäulnissprocess wird es in 4 Wochen nicht zersetzt.

Das in seiner Wirkung dem Colocynthin und Elaterin ähnliche Bryonin ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Aus saurer Lösung wird es von Petroläther gar nicht, von Benzin, Chloroform, Essigäther leicht aufgenommen. Schwefelsäure und Selenschwefelsäure erzeugen eine schmutzig kirschrothe, Vanadinschwefelsäure eine blauviolette Färbung.

Berberin, Hydrastin und Oxyacanthin haben bisher, soweit bekannt, zwar noch nicht zu Vergiftungen gedient; da ihr Verhalten bei forensischen Untersuchungen nach dem bekannten Dragendorff'schen Verfahren jedoch deshalb von Interesse erscheint, weil sie arzneilich (z. B. in Columbo) gebraucht sein könnten, hat L. v. Hirschhausen dasselbe studirt.*) Berberin gab in 2 pro mille enthaltender Lösung zu $^{1}/_{20}$ *mg* mit Phosphormolybdänsäure wie mit Phosphorwolframsäure sofort gelbe, amorphe Niederschläge, mit Kaliumquecksilberjodid einen grünlichgelben, mit Kaliumwismuthjodid einen orangerothen, mit Kaliumcadmiumjodid einen intensiv gelben, amorphen Niederschlag. Platinchlorid erzeugt einen gelben, Goldchlorid einen orangerothen, Quecksilberchlorid einen gelben, Pikrinsäure einen hellgelben, Brombromkalium einen schmutzig gelben, amorphen Niederschlag, die Grenze liegt für alle 5 Reactionen bei $^{1}/_{100}$ *mg* Alkaloid. $^{1}/_{50}$ *mg* desselben gibt noch mit rothem chromsaurem Kali sofort einen gelben, amorphen, mit Gerbsäure einen weissen, käsigen Niederschlag. Versetzt man die alkoholische Berberinlösung mit wässriger Jodjodkaliumlösung, so entsteht auch bei nur $^{1}/_{100}$ *mg* Berberin. sulfuric. sofort ein

*) Diejenigen Reactionen, welche der Verfasser für die geeignetsten zum Nachweise hält, sind in Folgendem gesperrt gedruckt. W. L.

krystallinischer Niederschlag, der, wenn das Reagens in geringen Mengen zugesetzt wurde, aus meist haarförmigen, grünen Krystallen besteht; ein Ueberschuss des Reagens lässt gelbbraune Krystalle (Jodberberinjodid und Bijodberberinjodid) entstehen; Ferrocyankalium gibt noch mit $^1/_{20}$ *mg* Alkaloid eine aus gelben Nadeln bestehende Fällung. Reine Schwefelsäure löst schwefelsaures Berberin (1 *mg*) mit gelber Farbe; in der Lösung treten schnell dunkle, gelbschwarze Streifen auf, in einigen Minuten stellt sich allmählich ein grünlicher Farbenton ein, nach 2 Minuten ist die ganze, das Uhrschälchen bedeckende Flüssigkeit schön olivengrün gefärbt und weist ein dunkleres Centrum auf, nach einer Viertelstunde wird die Färbung blasser und nach weiteren 10 Minuten bildet sich ein gelblicher Rand; schliesslich wird die ganze Flüssigkeit gleichmässig gelb. Die Reaction ist zu wenig charakteristisch zum Nachweis geringer Mengen. Fröhde's Reagens gibt sofort eine gelbe Färbung, in welcher sich schwarze Streifen zeigen, nach einigen Minuten färbt sich die ganze Flüssigkeit braunschwarz, nach 5 Minuten wird die Randzone violett, nach weiteren 5 Minuten ist die Lösung braunviolett, nach einer Viertelstunde überwiegt der braune Farbenton, nach 3 Stunden ist die Flüssigkeit van Dyk-braun geworden, diese Farbe bleibt noch nach 24 Stunden bestehen. Vanadinschwefelsäure gibt bei 1 *mg* eine schön violette Färbung die, wenn man die stärkere Vanadinschwefelsäure anwendet, noch bei $^1/_{100}$ *mg* eintritt, wenn auch schwach und rasch vorübergehend. Selensäure löst das Alkaloid mit gelber Farbe, thut man einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu, so erscheint sofort eine schön violette Färbung, welche noch bei $^1/_{50}$ *mg* Berberin. sulfur. sehr deutlich ist; bei $^1/_{100}$ *mg* tritt eine deutliche, anfangs violettrothe, später kirschrothe Farbenreaction ein. Löst man das auf dem Uhrschälchen befindliche Alkaloid mit concentrirter Schwefelsäure und fügt einige Krystalle selensaures Natron zu, so entstehen violette Streifen. Selenschwefelsäure löst das Alkaloid mit hellgelber Farbe, die innerhalb einiger Minuten intensiv rothbraun wird, sowohl in der Kälte als auch beim Erwärmen (Grenze $^1/_{50}$ *mg* Berb. sulf.). Die letzten beiden Reactionen sind nicht so schön, als diejenige mit Selensäure und Schwefelsäure. Chlorwasser lässt bei 1 *mg* schwefelsaurem Berberin sofort eine blutrothe, allmählich in's Himbeerrothe übergehende Farbenreaction eintreten, die sich, wenn auch sehr blass, bei nur $^1/_{100}$ *mg* einstellt. Löst man das Alkaloid in einigen Tropfen 33 procentiger Salzsäure, und setzt einen Tropfen Chlorwasser zu, so entsteht sofort eine

schön kirschrothe Färbung, welche, wenn auch blass, noch bei $^1/_{100}$ *mg* Berberin. sulf. auftritt. Werden einige Salpeterkryställchen und Berberin. sulfur. auf einem Uhrglase mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so tritt anfangs eine schmutzig braunrothe Färbung ein, darauf gehen von den Salpeterkryställchen prachtvoll violette Streifen aus, das Ganze wird bald schön mahagonifarben-braunroth: nach einiger Zeit tritt eine schön orangegelbe Färbung ein, die allmählich heller wird (1 *mg*). Nimmt man statt des Salpeters rothes chromsaures Kali, so gehen von letzterem anfangs braunviolette, dann an den Rändern rein violett werdende Streifen aus, welche sehr bald ($^1/_2$ Minute) verschwinden, die gesammte Flüssigkeit färbt sich grünlichgelb, wird schmutzig grünlich-braungelb, nach einer halben Stunde allmählich dunkel gelbbraun. Syrupdicke Phosphorsäure löst Berberin. sulfur. mit gelber Farbe, bei Anwesenheit von Salpeterkryställchen gehen von denselben schöne, gelbrothe, später mahagonifarbene Streifen aus, deren Ränder schwach violett sind, die ganze Flüssigkeit wird mahagonibraun und nach Stunden orangegelb. Von reiner Schwefelsäure und Zucker wird Berberin gelöst mit intensiv gelber Färbung, die 5 Minuten später in Schmutzig-gelbgrün übergeht und allmählich dunkler wird bis dieselbe nach 40 Minuten intensiv grünschwarz, nach 4 Stunden rein schwarz geworden ist. Bromwasser fällt aus der Berberinlösung sofort einen käsigen, schön orangegelben Niederschlag, welcher bald missfarbig wird. Löst man das Alkaloid auf dem Uhrschälchen in Salzsäure und fügt sehr vorsichtig Bromwasser zu, so entsteht eine braunrothe Färbung, die Flüssigkeit bekommt allmählich einen dunkelröthlichen Rand und wird schliesslich dunkelroth, die Färbung hält sich mehrere Stunden; beim Ueberschuss des Bromwassers entsteht zunächst ein intensiv gelber, käsiger Niederschlag, der sich allmählich löst, worauf sich dann dieselbe Farbenreaction, allerdings nicht so intensiv, einstellt. Die Reaction kann auch so ausgeführt werden, dass man den in einer Berberinlösung durch Bromwasser erzeugten Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit trennt und dann mit concentrirter Salzsäure übergiesst. Berberin geht aus der angesäuerten wässrigen Lösung nicht in Petroläther und Benzin, nur spurenweise in Chloroform über, wird dagegen allmählich vollständig aus der alkalisch gemachten Lösung durch Chloroform (4—5 Ausschüttelungen) gelöst. Durch diese Ausschüttelung — beim Verfolg des Dragendorff'schen Ganges — liess sich Berberin in frischem Harn direct, sowie auch nach dreiwöchentlicher Fäulniss des Gemenges (bei 30—40° C.), in Rinder-

blut (auch nach dreiwöchentlicher Fäulniss *), in den Fäces, beziehungsweise dem Magendarmcanal mit Berberin gefütterter Thiere, aber nicht in Harn oder Blut, Galle **) und Organen derselben nachweisen. In den Organen einer Katze, welche 24 Stunden nach Einführung von 0,5 *g* Berberinum sulfuricum per os getödtet worden war, liess sich nach dreiwöchentlichem Faulen der einzelnen Organe bei Zimmertemperatur das Alkaloid nicht nachweisen.

Das Hydrastin gibt in 2promilliger Lösung a) noch bei $^1/_{50}$ *mg* mit Phosphormolybdänsäure einen hell weissgelben, mit Phosphorwolframsäure und Kaliumcadmiumjodid rein weisse Niederschläge; b) bei $^1/_{20}$ *mg* gibt es mit Kaliumquecksilberjodid einen weissen, mit Kaliumwismuthjodid einen tief orangerothen, mit Goldchlorid einen eigelben, mit geringen Mengen Brombromkalium einen weissen, bei Ueberschuss des Reagens gelbweissen Niederschlag; c) bei $^1/_{10}$ *mg* ruft Platinchlorid oder Ferrocyankalium einen rein weissen, rothes chromsaures Kali einen orangegelben, Zinnchlorür einen weissen, körnigen Niederschlag hervor; d) dagegen bewirken Pikrinsäure intensiv gelbe, Gallusgerbsäure weisse, Jodjodkaliumlösung tiefbraune, flockige Niederschläge schon bei $^1/_{100}$ *mg*.

Reine Schwefelsäure löst Hydrastin farblos, auch im Verlauf von Stunden tritt keine Färbung ein. Fröhde's Reagens lässt sofort grüne bis braungrüne und hell- bis braunrothe Streifen erscheinen, später tritt eine intensiv schmutzig-grüne Farbe auf in braungelber Grundfarbe, nach einiger Zeit wird die Färbung eine schmutzig grünbraune, nach einer Stunde braungelb, nach einer weiteren halben Stunde hat die Flüssigkeit auf dem Uhrglase nur noch eine grüne Randzone; bei $^1/_{20}$ *mg* Hydrastin tritt eine ganz schwache, kaum erkennbare und momentan vorübergehende, grüne Färbung auf, die sofort einer blassrosa Färbung Platz macht, wobei ein geringer grünlicher Schimmer im Centrum nachbleibt. Vanadinschwefelsäure löst sofort mit schöner morgenrother Farbe, welche bald in schönes Orangeroth übergeht und allmählich erblasst; bei $^1/_{50}$ *mg* Hydrastin treten noch deutliche, eosin- bis morgenrothe Streifen auf, die sich etwa 10 Minuten lang erhalten und dann verschwinden; bei $^1/_{100}$ *mg* geht die Reaction zu schnell vor sich, dabei ist die Farbe eine so blasse, dass sie nicht mehr verwerthbar ist. Selensäure löst farblos; wird dieser

*) nur trat hier die Reaction mit Jodjodkalium nicht so präcise ein wie bei frischem Blut.

**) ausgenommen nach subcutaner Einspritzung.

Lösung Schwefelsäure zugefügt, so entsteht ein eosinrothes Centrum mit schön gelber, bald tief gelborange werdender Randzone; die Rosafärbung verschwindet bald danach und desgleichen das Orangegelb; bei $^1/_{20}$ *mg* tritt zuerst eine hellgelbe, dann grünliche, blasse Färbung auf, in der sich auch rosa Streifen zeigen. Selenschwefelsäure löst fast farblos, die klare Flüssigkeit hat einen geringen, grünlichen Schimmer und bleibt auch nach 6 Stunden unverändert. Wird Hydrastin mit Salpeterkryställchen und concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht (wie bei Berberin), so tritt intensive, noch nach 2 Stunden deutliche Gelbfärbung ein; bei $^1/_{10}$ *mg* ist die Reaction sehr schwach. Chromsaures Kali und Schwefelsäure bewirken goldgelbe, dann bald braunrothe, schliesslich grüne Färbung. Chlorwasser löst farblos, ebenso Salzsäure und Chlorwasser. Bromwasser gibt intensiv gelbe Färbung, die sich einige Zeit erhält. Rauchende Salzsäure löst Hydrastin farblos, bei Zufügung von Bromwasser entsteht in der Lösung ein goldgelber, käsiger Niederschlag, der sich binnen 2 Minuten in derselben Farbennüance löst; die klare Flüssigkeit behält auch im Laufe mehrerer Stunden ihre Färbung bei.

Wird Bromwasser zu einer Lösung von Hydrastin in concentrirter Schwefelsäure gefügt, so entsteht sofort ein orangerother Niederschlag, der sich bald auflöst um einer gleichmässigen, orangegelben Flüssigkeit Platz zu machen; nach einer halben Stunde wird die Randzone hellrosa bis röthlich, nach $^3/_4$ Stunden ist die ganze Flüssigkeit gleichmässig johannisbeerroth (eosinroth), sie wird darauf rothbraun und blasst ab. Fügt man Bromwasser im Ueberschuss zur Schwefelsäurelösung des Alkaloides, so bildet sich ein stärkerer, weniger rein gefärbter Niederschlag, welcher sich im Verlaufe einer halben Stunde grösstentheils zu einer röthlichen Flüssigkeit löst; die Färbung ist weit schwächer, als bei Anwendung von wenig Bromwasser. Schwefelsäure und Zucker färben hellgelb, der Zucker wird bald braun und darauf braunschwarz. Syrupdicke Phosphorsäure löst farblos, dieselbe mit Salpeter färbt gelb.

Hydrastin geht nicht in Petroläther, aber zum grössten Theil aus saurer Lösung in Benzol über; der von letzterem nicht aufgenommene Rest löst sich beim Ausschütteln mit Chloroform in demselben. Zum Nachweis diente die Benzolausschüttelung aus saurer Lösung. Der Nachweis konnte geführt werden in frischen und gefaulten*) Mischungen

*) Aus der gefaulten Mischung mit Harn wurde durch Benzol zwar ein Körper isolirt, der mit Vanadinschwefelsäure rosa Streifen gab, doch entstanden letztere auch bei Anwendung gefaulten Harnes ohne Hydrastinzusatz; die anderen Reactionen gaben die Benzolausschüttelung des Hydrastinharnes nicht,

mit Harn, sowie in Harn und Fäces, beziehungsweise dem Magendarmcanal, nicht aber im Blut und in den Organen einer mit 0,1 *g* Hydrastin gefütterten Katze.

Oxyacanthin gibt in 2promilliger Lösung noch zu $^1/_{100}$ *mg* Niederschläge mit Kaliumquecksilberjodid (weiss), Kaliumwismuthjodid (orangegelb), Kaliumcadmiumjodid (blassgelblich oder weiss), Pikrinsäure (hellgelb), Gerbsäure (weiss), Jodjodkaliumlösung (braun). $^1/_{50}$ *mg* desselben wird noch gefällt durch Phosphorwolframsäure (weiss), Platinchlorid (fast weiss), Goldchlorid (weisslich), Quecksilberchlorid (weiss), saures chromsaures Kali (gelb), Brombromkaliumlösung (weissgelb). Ferrocyankalium ruft mit $^1/_{20}$ *mg* des Alkaloids noch einen grünlichweissen, flockigen Niederschlag hervor.

Concentrirte Schwefelsäure löst Oxyacanthin zuerst gelb, allmählich wird die Lösung braunroth, nach 3 Stunden weinroth. Fröhde's Reagens färbt sofort tiefviolett, die Lösung wird braunviolett mit einer gelbgrünen Randzone, allmählich nimmt sie einen braungrünen, dann dunkel olivengrünen Farbenton an, nach 20 Stunden ist das Uhrschälchen mit einer hell grüngelben Flüssigkeit erfüllt; intensiv ist die Reaction noch bei $^1/_{20}$ *mg* Alkaloid, bei $^1/_{100}$ ist sie äusserst schwach und geht fast momentan vorüber. Vanadinschwefelsäure färbt sofort schmutzig violett, in Rothbraun übergehend. Selenschwefelsäure, syrupdicke Phosphorsäure ohne oder mit Salpeter, lösen farblos, concentrirte Salzsäure und Selensäure blassgelb. Wird zu einer Lösung des Alkaloides in rauchender Salzsäure Bromwasser gefügt, so entsteht sofort ein reichlicher, hellgelber Niederschlag, der sich allmählich löst, ohne dass die Flüssigkeit ihre Farbe ändert. Chlorwasser löst blassgelblich, ebenso Chlorwasser und Salzsäure; letztere Lösung wird nach $^3/_4$ Stunden etwas röthlich. Bromwasser fällt orangegelb, Schwefelsäure und chromsaures Kali geben gelbgrüne, Schwefelsäure und Salpeter schmutzig braunrothe Streifen.

Das Oxyacanthin ging aus saurer Lösung nicht in Petroläther oder Benzol, nur spurenweise in Chloroform über, dagegen löste Petroläther die Gesammtmenge des Alkaloides aus alkalischer Flüssigkeit. Dasselbe war so in Mischung mit frischem und faulem Harn, Blut, Speisebrei, sowie nach Fütterung (mit 0,5 *g*) jedoch dann nur in Fäces und Dickdarminhalt einer Katze nachweisbar.

---

wohl aber die darauf folgende Chloroformausschüttelung. Die aus gefaultem Harn ohne Alkaloidzusatz erhaltene Chloroformausschüttelung gab mit Vanadinschwefelsäure ebenfalls intensive Rosafärbung.

Durch Aether oder Essigäther konnte Berberin, Hydrastin, Oxyacanthin weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung ausgeschüttelt werden.

In seinen Beiträgen zur Kenntniss der Chinidin-(Conchinin-) Resorption macht Alexander Hartge *) mit Rücksicht auf den forensisch-chemischen Nachweis des Alkaloides darauf aufmerksam, dass die durch Pikrinsäure selbst in Lösungen von 1 : 20000 Alkaloid entstehenden, anfangs amorphen Niederschläge beim Stehen an der Luft mikroskopische rhombische Tafeln entstehen lassen, welche sich wie die durch Jodkalium oder Rhodankalium nach Godeffroy's**), beziehungsweise Schrage's, Vorgang erhaltenen zum mikroskopischen Nachweis des Chinidins eignen, doch ist die Feinheit der beiden letzteren Reactionen weit geringer, als derjenigen mit Pikrinsäure. Den Nachweis des Chinidins lieferte Hartge durch die Fluorescenzerscheinung, die Grünfärbung mit Chlorwasser und Ammoniak, die Rothfärbung mit Chlorwasser, Blutlaugensalz und Ammoniak, in zweiter Linie durch Pikrinsäure, Jodkalium (Unterschied von Chinin etc.), Rhodankalium und eine neue Farbenreaction. Schüttelt man nämlich 5—6 Tropfen einer Lösung von 0,1 *g* Chinidin in 2 *cc* Chloroform (1 : 20), wie sie zur Beobachtung der Fluorescenzerscheinungen dient, mit einem Tropfen Chlor- oder Bromwasser, so färbt sich nach einigen Secunden das Reagens violettroth, während das Chloroform ungefärbt bleibt. Die Färbung hält sich mehrere Tage (eine Lösung von 1 : 200 bewirkt jedoch nur eine rosa Färbung); sie wird durch Ammoniak grün. Während nun Chinidin schon mit verdünntem Chlorwasser die Violettfärbung zeigt, färbt Chinin mit demselben sich nur wenig, intensiver dagegen mit starkem Chlorwasser. Cinchonin und Cinchonidin geben die Reaction überhaupt nicht, ebenso Strychnin, Brucin, Caffeïn, Theobromin, Piperin, Berberin, Emetin, Atropin, Aconitin, Veratrin, Morphin, Narcotin, Papaverin, Narceïn, Delphinin, Delphinoidin, Colchicin, Solanin, Nicotin, Coniin. Dagegen färbte Codeïn in Chloroform concentrirtes Chlor- oder Bromwasser langsam röthlich, welche Färbung auf Ammoniakzusatz nur blasser wurde.

Die Versuche Hartge's mit Speisebrei, Urin, Blut, gefaulten Flüssigkeiten sowie Thieren, welche frisch und nach Fäulniss der Organe chemisch untersucht wurden, zeigen, dass die Methode, welche Dragendorff für den Nachweis der Alkoloide empfiehlt, sehr befriedigende Resultate gibt, und zwar muss die alkalische Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Gewöhnliche therapeutische Dosen lassen

*) Inaugural-Dissertation Dorpat 1884.

**) Siehe diese Zeitschrift 17, 373.

sich in Mageninhalt, Leber, Blut, Urin wieder erkennen. Rein Chinidin wird durch die Fäulniss längere Zeit (10 Wochen) nicht alt rirt, resorbirtes langsam zersetzt, doch liess letzteres sich noch na $4^1/_2$ monatlicher Fäulniss der Organe in Spuren nachweisen. Nach su cutaner Anwendung lässt sich Chinidin weniger leicht in den Organ nachweisen, als nach Darreichung per os. Bezüglich der Versuche d Verfassers über Resorption und Ausscheidung des Chinidins kann hi nur auf das Original verwiesen werden.

Das Cinchonidin gibt nach Peter Thielick,*) in eine Tropfen 1 : 50 verdünnter Schwefelsäure gelöst,**) noch zu $^1/_{200}$ *n* starke Trübungen mit Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Trübung mit Pikrinsäure, Kaliumwismuthjodid, Phosphormolybdänsäure, Phospho wolframsäure, Kaliumcadmiumjodid, Gerbsäure. Dagegen ist $^1/_{100}$ *mg* e forderlich, um mit Brombromkalium Niederschlag, mit Goldchlorid Trübu zu geben. $^1/_{20}$ *mg* gibt mit Platinchlorid Trübung, mit Rhodankaliu Spuren von Trübung. $^1/_{10}$ *mg* gibt mit Ferrocyankalium, $^1/_5$ *mg* n Kaliumbichromat und 20 *mg* mit Quecksilberchlorid Trübung. 1 *n* Cinchonidin, in 1 : 150 verdünnter Salzsäure gelöst, verdunstet und d Rückstand in einem Tropfen Wasser gelöst, war erforderlich, um n Ammoniak-Seignettesalz einen krystallinischen Niederschlag zu erzeuge Der anfangs amorphe Pikrinsäureniederschlag bildete sich je nach de Alkaloidgehalte bald früher, bald später in sphäro-krystallinische Mass um. Ammoniak gab einen weissen, flockigen Niederschlag, der si später zu scharf contourirten, mit krystallinischen Kernen versehen Kügelchen umformte. Die ähnlich den Experimenten Thielick ausgeführten Versuche zeigten, dass Cinchonidin in gerichtlichen Fäll am besten aus Urin und Magendarmtractus nach Dragendorff Verfahren extrahirt und aus alkalischer Lösung mit Chloroform ausg schüttelt wird.

In faulenden Flüssigkeiten und Leichentheilen kann es noch na 6 Wochen sicher nachgewiesen werden. Zur Identificirung dienen sei charakteristischen Krystalle mit Seignettesalz, Rhodankalium und Pikri säure, sowie sein Unvermögen die für Chinin und Chinidin charakter tischen Farbenreactionen zu liefern. Auch hier kann bezüglich d Versuche des Verfassers über Resorption und Elimination, sowie üb den Einfluss des Cinchonidins auf den Stoffwechsel nur auf das Origin verwiesen werden.

*) Inaugural-Dissertation Dorpat 1884.

**) Die Reagentien sind nach dem Grade ihrer Empfindlichkeit geordnet.

Arwed von Kügelgen,*) der sich mit dem forensischen Nachweis von Sanguinarin und Chelidonin beschäftigt hat, gibt an, dass Sanguinarin (0,1 *mg*) mit Schwefelsäure eine anfangs bloss blauviolette, nach einigen Stunden schmutziggrüne Färbung gab. Fröhde's Reagens lieferte violette Färbung mit einem Stich in's Röthliche (ähnlich, aber leuchtender wie Morphin); nach einer Stunde trat Bräunung des Rückstandes ein und bald darauf erfolgte Grünfärbung, die allmählich vom Rande aus gegen die Mitte vorschritt. Vanadinschwefelsäure (Monohydrat) lieferte ebenfalls Blauviolettfärbung, die später in dunkles Blauschwarz überging. Die Reaction trat am schönsten ein, wenn man das Uhrglas bewegte, so dass der violett gefärbte Rückstand nicht mehr von der gelbgefärbten Schwefelsäure bedeckt war. (Grenze 0,02 *mg* Sanguinarin.) Verunreinigungen des Rückstandes, welche aus thierischen Organen etc. stammen, stören diese Reaction nicht. Befeuchtung des Sanguinarins mit Selensäure und dann Hinzufügung von Schwefelsäure bewirkte nur eine intensivere Violettfärbung als mit Schwefelsäure allein. 0,02 *mg* Alkaloid in einem Tropfen schwefelsäurehaltigen (1 : 50) Wassers gelöst, geben Niederschläge mit Tannin, Brombromkalium, Phosphorwolframsäure, Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure; Trübungen treten ein mit Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid. Bei 0,04 *mg* zeigte Quecksilberchlorid leise, Platinchlorid, Rhodankalium kaum erkennbare Trübung. Sanguinarin geht aus seiner Lösung nicht in Petroleumäther, nur spurenweise in Benzol, Chloroform, aus alkalischer Lösung nur wenig in Petroläther, hauptsächlich in Benzol über, so dass das nach dem Benzol verwendete Chloroform nur noch Spuren löste. In der Benzolausschüttelung aus alkalischer,**) nach Dragendorff's Verfahren erhaltener Lösung konnte Sanguinarin aus Mischungen mit Harn, Blut, Speisebrei erhalten und nachgewiesen werden, selbst wenn die Mischungen 10 Wochen gefault hatten. Dasselbe wird im Körper fast nicht zersetzt und grösstentheils***) durch den Harn ausgeschieden; bei Vergiftungen ist es in allen Organen zu finden.

Chelidonin (0,5 *mg*) gab mit Schwefelsäure Anfangs blassgrüne, dann braune Färbung, welche allmählich an Intensität zunahm, am Rande später in Rothbraun und schliesslich theilweise in schönes Braun-

*) Inaugural-Dissertation, Dorpat.

**) Nach vorgängigem Ausschütteln der sauren Lösung mit Petroläther.

***) Beim Menschen in den ersten 6 Stunden nach Einnahme am beträchtlichsten.

violett überging; diese Violettfärbung tritt jedoch nur bei grösserer Mengen (bis 0,1 *mg*) auf. Fröhde's Reagens färbt grün, dann blau grün, hellblau, in Braun und dann Dunkelschwarzgrün übergehend; be Gegenwart von Verunreinigungen war das Grün mehr bräunlich, den Olivengrün ähnlich und dann eine Blaufärbung nicht zu bemerken. Di Grünfärbung tritt nach wenigen Secunden auf, und zwar am Verduns tungsrückstand selbst, während das Reagens noch klar bleibt. Wurd das Alkaloid mit Selensäure befeuchtet und ein Tropfen Schwefelsäur zugegeben, so traten schöne, grüne und blaue Streifen auf, die allmäh lich in Schwarzgrün übergingen. (Grenze 0,02 *mg*.) Durch Verun reinigungen wird diese Reaction beeinflusst. Selenschwefelsäure färbt erst beim Stehen blassgrün, beim Erwärmen in Röthlichbraun über gehend. Schwefelsäure und Kaliumbichromat zeigten dieselbe Reactio wie Schwefelsäure mit Selensäure. Vanadinschwefelsäure (Monohydra 1 : 200) gab eine intensive, smaragdgrüne Färbung, die in Königsbla überging und dann dunkel schwarzgrün wurde. Verunreinigungen stören Salpeter und Schwefelsäure färbten grün, in Blau übergehend (bei kleinere Mengen in Stahlgrau), zuletzt trat Rehbraun auf. Brom und Schwefel säure färbten rothbraun, dann traten grüne Streifen und hier und d am Rande Rosa, letzteres aber sehr langsam ein. Schwefelsäure un Zucker bewirkten eine schöne rosaviolette Färbung, die in Kirschrot und dann langsam in Blauviolett übergeht; mit 0,02 *mg* gelang di Reaction noch sehr schön. Wurde Chelidonin in bekannten Menge in einem Tropfen schwefelsäurehaltigen Wassers gelöst, so traten be 0,02 *mg* Niederschläge auf durch Jodjodkalium, Brombromkalium, Pikrin säure, Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure, Goldchlorid, Gerb säure, und Trübungen mit Platinchlorid, Kaliumwismuthjodid, Kalium cadmiumjodid. Bei 0,04 *mg* gaben Rhodankalium und Quecksilberchlori geringe, Ferrocyankalium, Phosphorwolframsäure keine Trübungen.

Chelidonin ging aus saurer Lösung nicht in Petroleumäther, spuren weise in Benzol, besser in Chloroform über. Der alkalischen Lösun entzog Petroläther nichts, Benzol so viel, dass damit noch Farbenreac tionen zu erlangen waren, Chloroform ebenfalls nur Spuren. Beim Vor handensein grösserer Mengen Chelidonin wird dasselbe schon aus nich zu saurer Lösung in Benzol und Chloroform übergeben; kleinere Menge müssen der alkalischen Lösung entzogen werden. Das Alkaloid wider steht 10 wöchentlicher Fäulniss; es wird vom Magen aus sehr langsan resorbirt und nur zum kleinen Theil in's Blut aufgenommen. Ein kleine Theil lässt sich auch im Harn der ersten 6 Stunden noch nachweisen

---

Berichtigungen.

Im Jahrgang 23 dieser Zeitschrift p. 477 Zeile 3 v. o. lies „54" statt „44".
Im Jahrgang 23 dieser Zeitschrift p. 481 Zeile 4 v. u. lies „47" statt „45".
Im Jahrgang 23 dieser Zeitschrift p. 482 Zeile 11 v. u. lies „5 *cc* Kalilauge" statt „50 *cc* Kalilauge".

Ueber die Analyse des vulkanisirten Kautschuks, insbesondere die Bestimmung des Schwefels in demselben.

Von

B. Unger.

Enthält der Kautschuk ausserdem nur noch Schwefel, so lässt sich dessen Quantität finden, wenn man das Muster in kleinen Stückchen mit einem Gemenge aus Kupferoxyd und Natriumcarbonat glüht, die Masse in Königswasser löst, mit Chlorbaryum fällt und das Baryumsulfat wägt. Die Methode beruht darauf, dass erhitztes überschüssiges Kupferoxyd durch schwefelhaltige Körper unter Bildung von Sulfat reducirt wird und dass die Schwefelsäure bei Gegenwart eines Alkalis an dieses tritt und so die Zersetzung verhütet wird, welche das Kupfersulfat für sich erfahren würde. Schwefelnatrium, Rhodankalium, Antimonsulfid, reiner Schwefel liefern bei dieser Reaction lauter Sulfat, die beiden letzten, wenn noch Soda zugegen ist. Gleichwie also kohlehaltige Körper mit Kupferoxyd Kohlensäure liefern, so werden schwefelhaltige damit zu Sulfat oxydirt, und die Gegenwart eines Alkalis beeinträchtigt die Reaction nicht, hindert aber das Zerfallen der Schwefelsäure in Glühhitze.

Die Bedingungen des Gelingens will ich durch ein Beispiel erläutern. Das Muster habe die Farbe von Juchten und die Frage sei: wie viel Schwefel ist bei der Fabrikation angewandt? Zu diesem Cautchouc souple wird Goldschwefel gebraucht und ich wähle dies Beispiel, weil es in seinem ersten Theile auch für die eingangs genannte Sorte passt und man bei dieser der Sicherheit wegen doch ebenso arbeiten müsste, als wenn ausser Schwefel noch andere Substanzen zugegen wären, die man erst im Verlauf der Operationen gewahr zu werden pflegt.

Das Vulkanisationsverfahren stammt aus England und alle fremdländischen Fabriken arbeiteten ursprünglich nach englischen Recepten. Daher kommt es, dass sich diese Recepte auch auf englischen Goldschwefel beziehen, der ausnahmslos durch Zersetzung eines Gemisches

von Calciumsulfantimoniat, Calciumhyposulfit und Mehrfach-Schwefelca cium mit Schwefelsäure entsteht. Das Product ist Fünffach-Schwefe antimon mit Gyps und freiem Schwefel, freilich in den verschiedenst Verhältnissen*), was die verschiedenen Fabriken anlangt, aber vo genügender Constanz hinsichtlich jeder einzelnen; denn sobald imm auf die nämliche Art mit demselben Rohmaterial gearbeitet wird, e hält man auch immer das gleiche Gemenge.

Wird nun Kautschuk mit englischem Goldschwefel zusammeng knetet, so enthält er den Schwefel des Gypses, den des Antimonsulfi und den freien Schwefel; am Vulkanisiren, d. h. an der Ueberführu in organische Verbindung bei höherer Temperatur, können sich nur d beiden letzteren betheiligen. Man muss also, um zu erfahren, wie vi zum Vulkanisiren geeigneten Schwefel das Muster bei seiner Darstellu enthielt, seinen Gehalt an Schwefel, Antimon und Calcium kennen.

1. Bestimmung des Schwefels.

Man wägt 0,5 bis 0,55 *g* des Musters ab und zerschneidet sie ungefähr 100 gleiche Stückchen. Andererseits wägt man 12 *g* Kupfe oxyd ab und mengt sie innig mit 2 *g* Soda, deren Sulfatgehalt ma genau kennt. Das Kupferoxyd erhält man durch Glühen von sehr g gewaschenem Carbonat.

Auf den Boden eines Porzellantiegels schüttet man etwas rein Kupferoxyd, darauf eine Schicht der Mischung und drückt etwa 8 Stücl chen vom Kautschuk hinein mit der Vorsicht, dass sie isolirt genu liegen und namentlich weit genug von der Tiegelwand entfernt sin (3 bis 4 *mm* davon). Man schüttet eine Schicht der Mischung darübe drückt sie vorsichtig fest und belegt sie, wie vorhin, mit etwa 10 Stücl chen Kautschuk. So fährt man fort abwechselnd die Mischung un die Stückchen einzutragen bis die letzteren sich sämmtlich im Tieg befinden und von der Mischung nur noch wenig übrig ist. Dieser Re wird nebst etwas reinem Kupferoxyd darüber geschüttet und platt g drückt. Man achte darauf, dass der Tiegel nicht unnöthig gross g wählt sei und dass die Stückchen ziemlich gleichmässig in der Mas vertheilt liegen. Den Tiegel stellt man, am besten mit einem Plati deckel bedeckt, der gleichmässigeren Erhitzung der gesammten B

*) Ich fand in englischen Goldschwefelsorten 6 bis 30 % freien Schwef und 9 bis 62 % Gyps.

schickung wegen in einen mit Deckel versehenen Platintiegel und beginnt sehr langsam über der Lampe zu erhitzen. Dabei schmilzt der Kautschuk und zieht sich in die umgebende Masse. Man regulirt die Flamme so, dass allmählich und zwar früher als der Tiegel unten roth zu werden beginnt, ein angenehmer, aromatischer (Kümmel ähnlicher) Geruch auftritt und fährt unter schwacher Erhitzung damit so lange fort, als sich der Geruch zeigt. Dann verstärkt man allmählich die Hitze, aber nicht so sehr, dass man das Entweichen eines grauen Rauches deutlich bemerkte. Erhitzt man jetzt nämlich zu rasch, so kann ein stürmisches Entweichen des grauen, geruchlosen Rauchs eintreten; man arbeitet jedoch lieber langsam und sicher, obwohl mit dem Rauche, den Ergebnissen solch' übereilt erhitzter Beschickung zufolge, kein Schwefel fortzugehen scheint. Etwa eine halbe Stunde nach Beginn erhitzt man noch zehn Minuten zum vollen Glühen und lässt dann erkalten.

Hatte der Kautschuk nicht zu nahe am Tiegel gelegen, so lässt sich der Inhalt bequem herausnehmen. Man löst ihn in geräumiger Schale in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein, nachdem man das Wenige, was etwa im Tiegel hängen geblieben, in Salzsalpetersäure gelöst und hinzugefügt hat. Das Abdampfen zur Trockne, wodurch Antimonsäure unlöslich gemacht wird, ist nöthig, um eine gut filtrirbare Lösung zu erhalten. Man übergiesst den Abdampfrückstand reichlich mit Wasser, rührt öfter um und lässt absitzen. Man filtrirt, wäscht aus und bringt das Filtrat auf etwa 600 *cc*. Häufig ist das Filtrat in Folge des Auswaschens leicht durch Antimonsäure getrübt, dann nützt es nichts, ihre Auflösung durch Weinsäure und Salzsäure zu versuchen, sie wirken nicht bei dieser Verdünnung. Die Flüssigkeit wird heiss mit Chlorbaryum gefällt und über Nacht stehen gelassen. Die Fällung von Baryumsulfat wäscht man, glüht gelinde und wägt sie. Das Filtrat hebt man einen oder zwei Tage auf, um zu sehen, ob es noch weiter Baryumsulfat absetzt. Hätte man nämlich mit zu wenig Wasser gearbeitet, so würde in Folge der Verdünnung durch das Waschwasser noch nachträglich Fällung eintreten, bestehend aus Baryumsulfat mit Spuren von Antimonsäurehydrat; denn eine concentrirte Kupferchloridlösung hindert die völlige Fällung durch überschüssiges Chlorbaryum.

0,501 *g* Cautchouc souple gaben mit 12 *g* Kupferoxyd und 2 *g* Natriumcarbonat (die für sich 0,010 *g* SO_4Ba lieferten) 0,2445—0,01 = 0,2345 *g* unreines Baryumsulfat. Diese gaben mit 1,2 *g* Natriumcar-

bonat (= 0,006 *g* SO_4Ba) geschmolzen, ausgelaugt, angesäuert und mit Chlorbaryum gefällt 0,222 — 0,016 (für das Sulfat in der Soda) = 0,206 *g* SO_4Ba. Das Baryumcarbonat liess mit Salz- und Weinsäure noch 0,0025 *g* der Zersetzung entgangenes oder rückgebildetes SO_4Ba. Erhalten wurden demnach 0,2085 *g* SO_4Ba = 5,72 % S

2. Bestimmung des Antimons.

Etwa 1,5 *g* des Musters werden, in ungefähr 50 Stückchen zerschnitten, in einen Tiegel oder eine Kruke aus Porzellan geschüttet und mit 10 *g* krystallisirten Schwefelnatriums über der Lampe erhitzt, anfangs gelinde zur Vertreibung des Wassers, dann, wenn das Schäumen nachlässt, stärker und endlich zum gelinden Glühen, während die geschmolzene Masse zeitweilig mit einem Eisendraht umgerührt wird. Wenn ein phosphorescirendes Leuchten auftritt, lässt man erkalten, löst in Wasser, filtrirt von ausgeschiedener Kohle*) ab, erwärmt das Filtrat und übersättigt mit Salzsäure. Anderen Tags filtrirt man das Gemenge von Goldschwefel und Schwefel auf doppelte gewogene Filter, wäscht mit Wasser, verdrängt dies schliesslich durch Sprit (weil man die Fällung hernach ziemlich vollständig vom Filter nehmen kann), trocknet im Wasserbade, lässt eine Stunde in gewöhnlicher Zimmerluft liegen und wägt beide Filter, den Verlust des inneren als proportional dem des äusseren betrachtend. (Gute, aber stark vernachlässigte Methode.)

Das Gemenge von Antimonsulfid und Schwefel wird nebst etwa 1,5 *g* Schwefelblumen in ein Porzellantiegelchen geschüttet, auf welches ein Deckel passt, von dem man zweckmässig das Ohr abkneift. Man notirt die Gewichte von Tiegel und Deckel und erfährt durch Rückwägen das Gewicht der verwendeten Füllung. Diesen kleinen Apparat stellt man in einen nur wenig grösseren Tiegel, auf dessen Boden sich etwa 1 *g* Schwefelblumen befindet und den man am besten mit einem Platindeckel zudeckt; ein Porzellandeckel würde den darunter befindlichen kleineren Deckel am gehörigen Heisswerden hindern und leicht verursachen, dass sich Schwefel an ihm condensirte. Dieses System erhitzt man auf der Lampe erst gelinde, dann stärker so lange, als noch Schwefel wegbrennt; zeigt sich nur noch ein stecknadelkopfgrosses Flämmchen am Tiegelrande, so löscht man die Lampe. Im Tiegelchen befindet sich jetzt nur Sb_2S_3 und an seinem Deckel ein geringfügiges Sublimat davon.

*) An den Krukenrand, selbst darüber hinaus, zieht sich häufig ein brauner Firniss, der aber nicht antimonhaltig ist und darum auch nicht stört.

Wiederholt man dieselbe Operation von neuem mit Schwefelblumen, so erhält man das vorige Gewicht weniger 0,5 bis 1 *mg*, zum Beweise, dass das Sb_2S_3 nicht stärker als spurenweise mit dem Schwefeldampfe entweicht.

1,616 *g* des Cautchouc souple gaben mit 10 *g* Schwefelnatriumkrystallen 0,5345 *g* Sb_2S_5 + Schwefel. Davon liessen 0,5235 *g* mit Schwefel erhitzt 0,151 *g* Sb_2S_3, auf's Ganze 0,1542 *g* Sb_2S_3 = 6,813 Procent Sb.*)

3. Bestimmung des Calciums.

Etwa 2,5 *g* Kautschuk werden in kleinem Porzellantiegel über der Lampe zu Asche verbrannt. Erst kommt die Masse in behendes Sieden, dann verbrennt sie mit stark russender Flamme. Ist ein Ueberschäumen nicht mehr zu fürchten, so verstärkt man die Hitze und steigert zum Glühen. Die Kohle verbrennt unter Verflüchtigung von Antimonoxyd. Man erhält ziemlich leicht weisse Asche, welche noch viel Antimonoxyd hält. Das Tiegelchen wird am Rande mit Talg bestrichen, zur Hälfte mit starker Salzsäure gefüllt und 24 Stunden bedeckt stehen gelassen. Ist der Inhalt mittelst Federbartes und mit dem nöthigen Wasser in ein Becherglas entleert, so wird die milchige Flüssigkeit auf dem Sandbade erwärmt, wodurch sich schweres Algarothpulver ausscheidet. Man übersättigt, ohne zu filtriren, mit Ammoniak, wodurch der Rest des Antimonoxyds fällt, filtrirt dann und fällt heiss mit Ammoniumoxalat. Die Fällung wird gewaschen, getrocknet und zu Calciumcarbonat verbrannt.

2,495 *g* des Cautchouc souple gaben 0,019 *g* $ꞒƟ_3Ꞓa$ = 0,3046 % Ꞓa.

Gefunden waren also:

5,72	%	S
6,813	«	Sb
0,3046	«	Ꞓa

entsprechend:

	11,355 %	Sb_2S_5	(mit 4,542 %	S)
	1,310 «	$ꞒaSƟ_4 + 2\,H_2Ɵ$	(« 0,244 «	«)
	0,934 «	freiem Schwefel	(« 0,934 «	«)
			5,720 %	S
Rest	86,401 «	war Gummi		
	100,000			

*) Sb = 120 nach vielen eigenen Versuchen.

Demnach waren auf 100 Gummi 15,74 *) Goldschwefel genommen von der Zusammensetzung.

83,50 Fünffach-Schwefelantimon
9,63 Gyps
6,87 freier Schwefel
100,00

Hiermit wäre die Frage nach den angewandten Materialien beantwortet. Anders fällt die Antwort aus auf die Frage: wie war der Cautchouc souple zusammengesetzt?

Angenommen die Verwandlung in vulkanisirten Kautschuk beruhe auf einer Schwefelung des Gummis, vielleicht eines einzelnen seiner Kohlenwasserstoffe, so fragt sich, wie viel von dem ermittelten Schwefel sich an diesem Processe betheiligen könnte. Vom Fünffach-Schwefelantimon konnte es offenbar derjenige Antheil sein, welcher so lose gebunden ist, dass ihn Schwefelkohlenstoff, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, auflöst. Ich habe ihn zu 5,33 % ermittelt, wonach der Rückstand die Zusammensetzung $Sb_2 S_3 + 2 Sb_2 S_5$ hätte. Die Betheiligung des gesammten freien Schwefels ist sicher, vorausgesetzt, dass er von der Zersetzung des Calciumpolysulfurets durch Säure herrührte; denn dieser Schwefel ist ebenfalls in Schwefelkohlenstoff löslich. Stammte er aber aus der Zersetzung von Calciumhyposulfit durch Säure, so ist es fraglich, ob dieser in Schwefelkohlenstoff zumeist unlösliche Schwefel ebenfalls mitvulkanisirte. Vielleicht geschah es, falls die Vulkanisirungstemperatur nahe 160° war, hingegen nicht, wenn sie nur 135° erreichte; beide Temperaturen sind im Gebrauch, die höhere um rascher fertig zu werden. Ich erwähne es eigentlich nur, um darauf hinzudeuten, dass dieser Punkt unter anderen aufgeklärt zu werden verdient.

Waren auf 100 Gummi 16 Goldschwefel von obiger Zusammensetzung genommen, so konnten sich am Vulkanisiren höchstens
0,712 S aus dem $Sb_2 S_5$ (der in Schwefelkohlenstoff lösliche Theil) und
1,099 freier Schwefel
1,811 Schwefel betheiligen. Dies stimmt mit der Erfahrung, dass 100 Gummi zum Vulkanisiren mindestens 1, höchstens 2 % Schwefel bedürfen. Hieraus folgt dann weiter, dass der Cautchouc souple (wesentlich) kein $Sb_2 S_5$ mehr enthielt, sondern $Sb_2 S_3 + 2 Sb_2 S_5$.

*) Da der Goldschwefel aber ohne Zweifel noch hygroskopisches Wasser hielt, dessen Menge um 1 Prozent zu schwanken pflegt, so waren wohl richtiger 16 Theile Goldschwefel genommen.

Ueber das Wesen der organischen Schwefelverbindung sind wir wohl völlig im Dunkel; möglich ist es, dass der namentlich an starken Stücken mitunter auftretende weisse Beschlag, aus glänzenden mikroskopischen Krystallen bestehend und sowohl Schwefel, wie auch Kohlenwasserstoff haltend, diejenige Verbindung darstellt, welche den übrigen Gemengtheilen den Stempel des vulkanisirten Kautschuks aufdrückt.

Seinen hohen Werth beim Vulkanisiren scheint der Goldschwefel dem Umstande zu verdanken, dass er die Schwefelabgabe regulirt, d. h. die Schwefelung der organischen Substanz auf ihren richtigen Titer stellt; wären z. B. 100 Theile Gummi zu vulkanisiren, und man erhitzte sie mit 50 Theilen reinen Goldschwefels, worin sich 2,66 Theile zum Vulkanisiren disponiblen Schwefels befinden, so würde das Gummi von ihnen doch nur 1,8 Theile annehmen und den Ueberschuss des $Sb_2 S_5$ intact lassen.

Der Grad der Genauigkeit dieser Kautschukanalyse wurde in folgender Weise geprüft. Ein Freund gab mir ein Muster, dessen Darstellung ihm allein bekannt war. Ich fand darin

4,543 % Schwefel
6,13 » Antimon
0,064 » Calcium.

Hiernach wären angewandt

	10,217	$Sb_2 S_5$	(worin 4,087 S)
	0,275	$CaSO_4 + 2 H_2O$	(» 0,051 »)
	0,405	freier S	(» 0,405 »)
Rest	89,103	Gummi	
	100,000		(» 4,543 S).

Dann gab mir mein Freund ein Muster des angewandten Goldschwefels, dessen Zusammensetzung ich nach derselben Methode ermittelte. Ich fand:

44,83 % Schwefel
53,84 » Antimon
0,2 » Calcium
0,74 » Wasser

oder	89,73	$Sb_2 S_5$	(worin 35,89 S)
	0,86	$CaSO_4 + 2 H_2O$	(» 0,16 »)
	8,78	freier S	(» 8,78 »)
	0,74	Wasser	
	100,11		(» 44,83 S).

Der Goldschwefel war nach Angabe meines Freundes ein von ihm bereitetes Gemisch aus 10 Theilen reinen Goldschwefels*) und 1,11 Theilen Schwefel (nach der Analyse aus 10 Theilen Goldschwefel und 0,961 Theilen Schwefel), und es waren mit 11,11 Theilen dieses Gemisches 88,89 Theile Gummi vulkanisirt. Nach der Analyse aber kämen 10,897 Theile des Gemisches auf 89,103 Theile Gummi, oder es waren an Goldschwefel und Schwefel 0,213 % zu wenig und an Gummi 0,213 % zu viel gefunden. Die Differenz liegt übrigens, wie ich mich weiter überzeugt habe, wesentlich in der Bestimmung des Schwefels, den ich immer um ein Geringes zu niedrig bekam.

Mit grösseren Fehlern behaftet, gestaltet sich die Analyse, wenn dem Gummi andere fremde Körper zugesetzt waren, z. B. das folgende Gemenge, welches in England viel gebraucht wird und ein fast schwarzes Präparat liefert:

66,55 Talk (mit $Fe\,\Theta$; $Al_2\,\Theta_3$; $H_2\,\Theta$)
21,10 Mennige }
4,30 Zinkoxyd }
8,05 Schwefel
100,00

Hier findet sich im Abdampfrückstand der mit Kupferoxyd und Soda geglühten Probe das meiste Sulfat als Bleisalz vor, welches mit Ammoniumacetat auszuziehen wäre. In der Kupferlösung wäre neben etwas Bleisulfat das Zink zu bestimmen, und in einer zweiten Probe durch Glühen erst an der Luft, dann mit Soda der Talkgehalt zu ermitteln.

Ist aber das obige Gemisch auch noch mit Thon und Goldschwefel versetzt, so wird das Resultat der Analyse geradezu bedenklich.

Linden, November 1884.

*) Dies war sogenannt chemisch reiner, enthielt keinen freien Schwefel, aber die kleinen Mengen Gyps und Wasser.

Bemerkung zu Herrn Mohr's Arbeit über die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.

Von

Prof. Dr. A. Petermann.

Herr Düngerfabrikant Mohr in Brüssel hat in dem vorletzten Hefte dieser Zeitschrift*) einen Vorschlag zur Modificirung des von mir schon vor einigen Jahren angegebenen Verfahrens zur Bestimmung der in Superphosphaten, Präcipitaten und gemischten Düngern enthaltenen »citratlöslichen« Phosphorsäure veröffentlicht, welcher mich zu einer kurzen Erwiderung nöthigt.

In Anbetracht der höchst günstigen Resultate, welche in den verschiedensten Ländern mit dem sogenannten präcipitirten Phosphate erzielt worden sind, seit dem ich 1879 die betheiligten Kreise auf diese so vorzügliche Form der Phosphorsäuredüngung aufmerksam gemacht habe, ist die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in agricultur-chemischen Laboratorien eine so häufige geworden, dass man jeden neuen Vorschlag zur Verbesserung und Vereinfachung der angewendeten Methoden mit Freuden und Anerkennung begrüssen muss.

Und dies um so mehr, als das Problem so schwierig ist, dass, trotz Bearbeitung der Frage von seiten mehrerer erfahrener Analytiker, etwas wesentlich Neues und Besseres nicht zu Tage gefördert worden ist. Auch in der Notiz von Herrn Mohr handelt es sich leider durchaus um nichts Neues, sondern nur um Aufwärmen von Vorschlägen, welche bereits vor Jahren von anderen Chemikern gemacht und veröffentlicht worden sind.

Das Auswaschen der Proben mit Wasser, vor Behandlung derselben mit Citrat, zum Zwecke der Elimination der Magnesiasalze, ist bereits von mir vorgeschlagen und seit Jahren von den belgischen Stationen angewendet worden, seitdem Herr Crispo, Director des landwirthschaftlichen Laboratoriums zu Gent, deren Schädlichkeit nachgewiesen hatte**). Später hatte diese kleine Complication der Bestimmung der citrat-

*) Diese Zeitschrift 23, 487.

**) Bull. de la Station agricole de Gembloux, No. 20. — Recherches de Chimie et de Physiologie par Petermann, p. 240 — Biedermann's Centralblatt 1880, p. 583. Trotz der grossen Verbreitung, welche diesen Arbeiten zu Theil geworden ist, habe ich noch in einem im Auftrage der belgischen Versuchs-

löslichen Phosphorsäure auch von H. Joulie*), ferner von Chastaing**) und Anderen gebührende Berücksichtigung gefunden.

Was nun Herrn Mohr's Vorschlag anbelangt, die Citratlösung direct mit Molybdänreagens zu fällen, welches Verfahren »eine Lücke auszufüllen im Stande sein soll«, so ist es dem geehrten Herrn Verfasser nicht besser ergangen. Bereits 1879 hat Herr Professor Chevron in Gembloux denselben Gedanken gehabt und veröffentlicht***).

Warum ist nun dieser Vorschlag seiner Zeit von den analytischen Chemikern nicht angenommen worden und warum liegt auch jetzt kein Grund vor Herrn Mohr's Verfahren zu adoptiren? Weil die Ausfällung der durch Behandeln mit Citratlösung erhaltenen Phosphorsäurelösung durch Molybdänreagens eine vollständig unnöthige Complication des Verfahrens ist, welche nach den eigenen Zahlen des Herrn Mohr Resultate liefert, die nicht nur schlecht unter sich übereinstimmen (Probe I. a. 26,15 %, b. 25,50 %; Differenz 0,65 %. Probe II. a. 30,5 %, b. 30,0 %; Differenz 0,5 %), sondern auch erheblich von den durch die Fresenius'sche Methode erhaltenen Zahlen abweichen (Probe II. Differenzmethode 30,8 %, Ausfällen durch Molybdän 30,25; Differenz 0,55). Die directe Ausfällung mittelst Magnesiamixtur, genau in der von mir vorgeschriebenen Weise ausgeführt, liefert dagegen nicht nur unter sich sehr gut übereinstimmende Zahlen †), sondern auch mit der Differenzmethode eine viel bessere Uebereinstimmung, als das Mohr'sche Verfahren. Wenn man bei der directen Ausfällung mitunter bemerkt, besonders in den Fällen, wo die Bildung des Phosphorsäureniederschlages durch Gegenwart von viel citronensaurem Eisenoxydul verzögert wird, dass das Filtrat von der phosphorsauren Ammoniakmagnesia mit Molydänreagens noch eine Phosphorsäurereaction gibt, so habe ich mich durch zahlreiche Bestimmungen überzeugt, dass diese Menge nie 0,2 bis 0,4 % übersteigt. In Anbetracht der Schwierigkeit der Bestimmung, um die es sich handelt, ist dies keine zu weite Fehler-

---

stationen redigirten, sämmtlichen Düngerfabrikanten, also auch Herrn Mohr, 1880 zugeschickten Circulare auf die Nützlichkeit des vorherigen Auswaschens aufmerksam gemacht.

*) Congrès int. des Stations agronomiques de Versailles. Paris 1881.

**) Repertoire de Pharmacie 8, 205 (1880).

***) Bull. de l'Acad. r. de Belgique 1879, p. 98.

†) Siehe auch Brunner, diese Zeitschrift 19, 143.

grenze, der man jedenfalls nicht mit Recht vorwerfen kann »die Fabrikanten beträchtlich zu schädigen« *).

Herr Mohr wirft mir vor, nur die Constanz der erhaltenen Resultate, aber nicht bewiesen zu haben »ob die gefundenen Zahlen auch die ganze Menge der im Ammoniumcitrat löslichen Phosphorsäure ausdrücken«. Auch was diesen Punkt anbelangt, macht sich Herr Mohr eines absoluten Ignorirens der einschlagenden Veröffentlichungen schuldig. Ich habe diesen Beweis nicht nur vor dem internationalen Congresse der Agriculturchemiker zu Versailles geliefert (Siehe die schon citirten Verhandlungen des Congresses), sondern er ist auch in dieser Zeitschrift durch eine ausführliche, von der Versuchsstation Halle ausgeführte Untersuchung geführt worden **). Es heisst daselbst nach Discussion der gefundenen Zahlen »sie sprechen so zu Gunsten Petermann's, dass sie keines Commentars bedürfen«, und weiter »doch wird durch vorstehende Zahlen die Brauchbarkeit und Uebereinstimmung beider Methoden (Differenzmethode und directe Fällung) hinlänglich documentirt«.

Ich hätte übrigens nicht nöthig gehabt auf diese Citate zurückzugreifen, da ja Herr Mohr selbst ein Beispiel anführt, welches die genügende Uebereinstimmung beider Verfahren ebenfalls bestätigt. So fand in einem Superphosphate:

»Ein französischer Chemiker« . . .	13,71 %	Phosphorsäure
Herr Mohr nach der Differenzmethode	14,00 »	»
Differenz	0,29 %	

Was die Analysen der zwei Chemiker anbelangt, welche »in der Handelswelt ein grosses Ansehen geniessen« (Herr Mohr führt leider immer nur anonyme Quellen an) und die in zwei Präcipitatproben ***)

*) Mehrere Chemiker sind, im Gegensatz zu Mohr, der Ansicht, dass die directe Ausfällung etwas zu hohe Resultate liefert. Tollen's, Berichte der d. chem. Gesellschaft 1880. — Herzfeld und Feuerlein, diese Zeitschrift **20**, 207.

) Diese Zeitschrift **20, 191 u. f. (1881).

***) Ich benutze die Gelegenheit um zu bemerken, dass ich nicht nur für Superphosphate, sondern auch für Präcipitate das alkalische Citrat für geeigneter als das neutrale halte. Beide lösen Kalkdiphosphat, sowie Triphosphathydrat auf, letzteres greift aber auch das in schlecht bereiteten Präcipitaten enthaltene, wasserfreie Triphosphat an. Derartige Producte geben mit neutralem Citrat behandelt einen höheren Gehalt an assimilirbarer Phosphorsäure, als wenn man dieselben mit alkalischem Citrat digerirt. Die Anwendung ersteren Reagenses ist nun insofern nicht einwurfsfrei, weil man die Wirkung dieser Form der Phosphorsäuredüngung nicht genügend kennt. Wenn nun auch ein in dieser

wesentlich weniger assimilirbare Phosphorsäure fanden, als Herr Mohr mittelst der Differenzmethode erhielt, so haben dieselben entweder wohl mit directer Fällung, aber nicht nach meinem Verfahren oder falsch gearbeitet. Wir sind zu dieser Ansicht vollständig berechtigt, da wir auf unsere Bitte um Zuwendung eines Theiles dieser Proben behufs Controlirung der erhaltenen, wunderbaren Resultate von Herrn Mohr leider die Antwort erhielten, dass er die Proben nicht aufgehoben habe!

Nach dieser kurzen Erwiderung liegt jedenfalls kein Grund vor, die in Frankreich, Belgien und Holland *) allgemein übliche directe Ausfällung der durch Citrat aus Düngemitteln gelösten Phosphorsäure zu verlassen, bevor eine wirkliche Verbesserung der Bestimmungsmethoden der citratlöslichen Phosphorsäure erreicht worden ist. Herrn Mohr's Vorschlag kann nur die Verwirrung vermehren: er verwirft nicht nur die directe Fällung, sondern ersetzt auch das wohl von den Chemikern aller Länder zum Auswaschen der Superphosphate angewendete kalte Wasser durch heisses, und die von Fresenius, Neubauer und Luck, von Herzfeld und Feuerlein und von mir anempfohlene Digestionstemperatur von 30—40 ° durch eine solche von 60—70 °.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure.

Von

C. Glaser.

Seit einigen Jahren wird im hiesigen Laboratorium zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngern eine Methode angewandt, welche wegen ihrer Schnelligkeit, Glattheit der Ausführung und Exactheit allgemeiner Beachtung werth sein dürfte. Das Princip der Methode beruht auf der Thatsache, dass Phosphorsäure in Gegenwart von Kalksalzen etc. unter

---

Richtung von mir in Gembloux und ein von Dr. de Leemo in Hasselt angestellter Düngungsversuch sehr wahrscheinlich machen, dass das entwässerte Triphosphat, trotz seiner Unlöslichkeit im alkalischen Citrat, aber infolge seiner feinen Vertheilung, ebenfalls eine für die Pflanzenernährung günstige Form der Phosphorsäurezufuhr bildet, so ist dies vorläufig noch nicht bewiesen.

*) Der Ned. Staats-Cour. vom 27. December 1884, welcher die von Professor Mayer an der Versuchsstation Wageningen angewendeten Methoden veröffentlicht, enthält auch die ausführliche Beschreibung meines Verfahrens, als das zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorssäure befolgte.

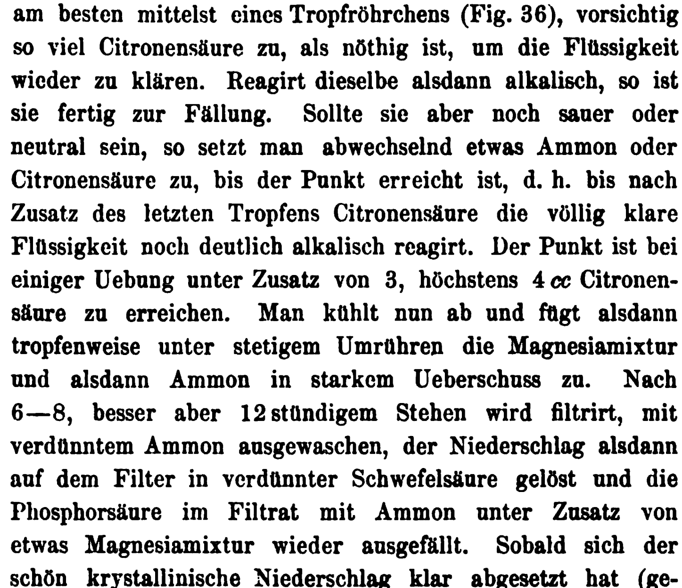
Anwendung von Ammoncitrat durch Magnesiamixtur direct gefällt wird, vorausgesetzt, dass genug Schwefelsäure vorhanden ist, um alle Kalksalze in Sulfate überzuführen und nicht mehr Ammoncitrat zur Anwendung kommt, als nöthig ist, um die Kalksalze in alkalischer Lösung zu halten.

Zur Ausführung der Methode sind folgende Reagentien nöthig:

1) Magnesiamixtur. 140 *g* Magnesiumsulfat, 150 *g* Ammoniumsulfat und 30 *g* Chlorammonium*) werden in 350 *cc* Ammoniak (16 %) und 1650 *cc* Wasser gelöst und nach mehrtägigem Stehen filtrirt.
2) Citronensäurelösung (50 %).
3) Ammoniakwaschflüssigkeit. 250 *cc* 16 %iges Ammoniak werden auf 1 Liter verdünnt.
4) Verdünnte Schwefelsäure. 100 *cc* Schwefelsäure von 66° werden auf 1 Liter verdünnt.

Die Phosphorsäureflüssigkeit wird in ein Becherglas gebracht und mit Ammon versetzt bis eben eine Trübung entsteht. Nun setzt man, am besten mittelst eines Tropfröhrchens (Fig. 36), vorsichtig so viel Citronensäure zu, als nöthig ist, um die Flüssigkeit wieder zu klären. Reagirt dieselbe alsdann alkalisch, so ist sie fertig zur Fällung. Sollte sie aber noch sauer oder neutral sein, so setzt man abwechselnd etwas Ammon oder Citronensäure zu, bis der Punkt erreicht ist, d. h. bis nach Zusatz des letzten Tropfens Citronensäure die völlig klare Flüssigkeit noch deutlich alkalisch reagirt. Der Punkt ist bei einiger Uebung unter Zusatz von 3, höchstens 4 *cc* Citronensäure zu erreichen. Man kühlt nun ab und fügt alsdann tropfenweise unter stetigem Umrühren die Magnesiamixtur und alsdann Ammon in starkem Ueberschuss zu. Nach 6—8, besser aber 12 stündigem Stehen wird filtrirt, mit verdünntem Ammon ausgewaschen, der Niederschlag alsdann auf dem Filter in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Phosphorsäure im Filtrat mit Ammon unter Zusatz von etwas Magnesiamixtur wieder ausgefällt. Sobald sich der schön krystallinische Niederschlag klar abgesetzt hat (gewöhnlich nach einer Stunde), wird über Asbest in einem Platintiegel mit siebartigem Boden vermittelst der Luftpumpe filtrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Fig. 36.



*) Zur Verhütung des Präcipitirens von basischem Magnesiumsulfat.

Beim Glühen ist das durch die Masse fortschreitende Erglühen, was ja auch ein Zeichen der Reinheit ist, besonders schön bemerkbar, sowie auch bei richtigem Arbeiten der Niederschlag nach dem Glühen stets blüthenweiss erscheint und sich (nach häufigen Prüfungen im hiesigen Laboratorium) als vollkommen rein erweist.

Die Vorzüge dieser Methode sind bei geringerem Zeitaufwand Ersparniss der theuren Molybdänsäure, Glattheit der Ausführung (die mühsame Abscheidung der Kieselsäure wird vollständig umgangen) und absolute Genauigkeit, wie folgende Belegsanalysen beweisen.

Je 2 Gramm der Phosphate wurden gelöst, auf 250 *cc* verdünnt und je 50 *cc* nach der Molybdän- und nach obiger Methode bestimmt.

	Molybdänmethode	Magnesiamethode.
South Carolina River Rock	27,62 %	27,71 %
Navassa Guano	23,95 »	23,84 »
Mona Island Guano	27,84 »	27,79 »

Baltimore, 30. December 1884.

Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Carl Mohr über die quantitative Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure und der Phosphorsäure im Dicalciumphosphat.

Von

C. Glaser.

Im 4. Heft des 23. Jahrganges dieser Zeitschrift erwähnt Herr Carl Mohr in seinem Artikel über die quantitative Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure und der Phosphorsäure im Dicalciumphosphat, dass »die Methode eben in dieser Form nicht verbesserungsfähig ist« etc., worauf wir uns zu bemerken erlauben, dass sich Phosphorsäure allerdings vollständig aus ihrer Lösung in citronensaurem Ammon ausfällen lässt, falls man dafür sorgt, dass reichlich schwefelsaure Salze vorhanden sind, was durch Anwendung unserer Magnesiamixtur erreicht wird. Der Niederschlag fällt allerdings recht langsam, aber vollständig aus und haftet alsdann nicht an den Wandungen der Gefässe. Wiederauflösen und Repräcipitiren ist zur Erlangung richtiger Resultate auch in diesem Falle nöthig.

Baltimore, 30. December 1884.

Ueber die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure nach der Oxalat-Methode im Vergleich zu der in den Vereinigten Staaten als maassgebend anerkannten Modification der Citrat-Methode.

Von

C. Glaser.

Bekanntlich wird hier die zurückgegangene Phosphorsäure durch halbstündige Digestion mit 100 *cc* Ammoncitratlösung von 1,09 specifischem Gewicht bei constanter Temperatur von 65 ° C. bestimmt. Das etwas Umständliche dieses Verfahrens liess es wünschenswerth erscheinen, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen sich durch Anwendung von Ammoniumoxalat wenigstens für Fabrikszwecke befriedigend genaue Resultate erzielen lassen. Die Erfahrung mehrerer Jahre führte uns zu folgender Methode.

Nach dem Ausziehen der löslichen Phosphorsäure unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmaassregeln wird das Filter sammt Rückstand in ein bedecktes Becherglas gebracht und alsdann mit 100 *cc* einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat 10 Minuten lang gekocht, filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat kann unter Zusatz von Salpetersäure gekocht und die Phorsphorsäure alsdann weiter bestimmt werden, falls die indirecte Bestimmung nicht vorgezogen wird.

Besonders bei aufgeschlossenen Phosphaten mit geringem Eisengehalt liefert diese Methode gute Resultate. Dagegen ist bei natürlichen Guanosorten und Eisenphosphaten eine weitere Modification nothwendig.

Zur Orientirung mögen folgende Beleganalysen dienen:

		Citratmethode		Oxalatmethode	
Aufgeschlossenes Süd-Carolina-Phosphat I.	Lösl. Phosphors.	9,85 Proc.	Bodenlösl. 13,13 Proc.	9,73 Proc.	Bodenlösl. 12,97 Proc.
	Zurückgeg. „	3,28 „		3,24 „	
	Unlösl. „	2,62 „		2,74 „	
	Total „	15,75 Proc.		15,71 Proc.	
Aufgeschlossenes Süd-Carolina-Phosphat II.	Lösl. Phosphors.	11,74 Proc.	Bodenlösl. 14,59 Proc.	11,78 Proc.	Bodenlösl. 14,45 Proc.
	Zurückgeg. „	2,85 „		2,67 „	
	Unlösl. „	1,28 „		1,40 „	
	Total „	15,87 Proc.		15,85 Proc.	
Aufgeschlossenes (Landrock-) Phosphat.	Lösl. Phosphors.	11,02 Proc.	Bodenlösl. 13,47 Proc.	11,10 Proc.	Bodenlösl. 13,38 Proc.
	Zurückgeg. „	2,45 „		2,28 „	
	Unlösl. „	3,96 „		4,09 „	
	Total „	17,43 Proc.		17,47 Proc.	

Baltimore, 30. December 1884.

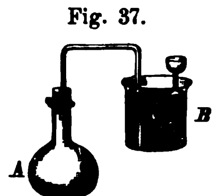
Neue Methode zur Entdeckung von Jod, Brom und Chlor.*)

Von

Edward Hart.

Wenn Nitrate, Chlorate, Bromate oder Jodate zugegen sind, muss man die Substanz behufs Reducirung dieser Verbindungen mit etwas Natriumcarbonat und Kohle schmelzen. Sind die Halogene mit Silber verbunden, so schmilzt man am besten mit Natriumcarbonat und extrahirt mit Wasser, obgleich dies hinsichtlich des Jodes und Bromes nicht absolut nöthig ist (siehe Versuch Nr. 8 weiter unten). Man bringt die Substanz nebst etwas Wasser und einigen Tropfen einer Lösung von Ferrisulfat in die Flasche A (Fig. 37). Die Kugeln B werden mit einigen Tropfen verdünnten Stärkekleisters beschickt und um sie abzukühlen in ein Becherglas mit kaltem Wasser eingetaucht. Dann erhitzt man den Inhalt der Flasche A zum Kochen. Wenn Jod vorhanden ist, färbt sich die Stärkelösung blau. Diese Art der Prüfung ist sehr empfindlich. Hat man Jod gefunden, so entfernt man den Kork mit dem Kugelrohr und kocht die Lösung bis sich bei erneuter Prüfung in derselben Weise kein Jod mehr nachweisen lässt. Falls viel Jod vorhanden ist, muss man eventuell noch mehr Ferrisulfat zufügen. Hat man alles Jod ausgetrieben, so reinigt man das Kugelrohr, beschickt es mit einigen Tropfen Wasser und einem oder zwei Tropfen Chloroform und verbindet es wieder mit der Flasche, nachdem man ein kleines Kryställchen von Kaliumpermanganat in dieselbe geworfen hat. Man erhitzt neuerdings zum Sieden. Ist Brom zugegen, so färbt sich das Chloroform roth. Nunmehr entfernt man das Kugelrohr wieder, setzt in kleinen Portionen mehr Kaliumpermanganat und Ferrisulfat zu und kocht nach jedem Zusatz bis alles Brom ausgetrieben ist. Um das überschüssige Kaliumpermanganat zu entfärben, versetzt man den Inhalt der Flasche mit einigen Tropfen Alkohol, filtrirt und prüft das Filtrat mit Silbernitrat auf Chlor.

Fig. 37.



Drei die qualitative Analyse studirenden Herren, von denen keiner die Methode vorher angewandt hatte, gab ich Mischungen zur Untersuchung nach derselben und zwar mit folgendem Resultat:

---

*) In englischer Sprache eingesandt; in's Deutsche übersetzt von der Redaction.

	No.	Gehalt der Mischungen	Untersuchungsbericht
A	1	2 g NaCl 0,001 g KJ 0,005 g KBr	J Br Cl
	2	2 „ „ 0,001 „ „ 0,002 „ „	J Br Cl
	3	2 „ „ 0,001 „ „ 0,001 „ „	J Br Cl
	4	2 „ „ 0,001 „ „ —	J kein Br Cl
	8	2 „ „ 0,001 „ AgJ 0,001 „ AgBr	J Br Cl
B	5	2 g NaCl — 0,002 g KBr	kein J Br Cl
	6	2 „ „ 0,001 g PbJ_2 —	J kein Br Cl
	9	0,1 „ „ 0,001 „ KJ 2 g KBr	Spur J Br Cl
C	10	0,01 g NaCl 0,001 g KJ 0,001 g KBr	J Br Cl
	11	0,01 „ „ 0,001 „ „ 2 g KBr	Spur J Br Cl
	12	— 0,001 „ „ 2 „ „	Spur J Br kein Cl

Da zur Untersuchung von No. 3 nur etwa $^1/_{10}$ der Mischung verwandt worden war, so ergibt sich, dass nach dieser Methode ein gewöhnlicher Studirender der qualitativen Analyse das Brom in 0,0001 *g* Bromkalium auffinden kann und dass sich eine weit geringere Menge von Jod noch leicht nachweisen lässt. Ferner geht aus den Versuchen 9, 11 und 12 hervor, dass die Anwesenheit einer grossen Menge Brom die Empfindlichkeit der Prüfung auf Jod vermindert.

Die Ferrisulfatlösung bereitet man folgendermaassen:

Man löst Eisenvitriol in Wasser, oxydirt mit Salpetersäure, fällt mit Ammon, wäscht den Niederschlag, anfangs durch Decantation und dann auf dem Filter, aus. 50 *cc* verdünnte Schwefelsäure (1 Säure auf 1 Wasser) werden mit dem noch feuchten Niederschlag gesättigt und zu der so erhaltenen Lösung fügt man dann noch 50 *cc* derselben verdünnten Schwefelsäure.

Lafayette College, Easton U. S. A. November 1884.

Methode um Chlor und Brom quantitativ zu scheiden.

Von

Dr. Emil Berglund.

Die Methoden für die quantitative Scheidung von Chlor und Brom, welche bisher vorgeschlagen wurden, haben nicht den erzielten Erfolg gehabt (mit Rücksicht auf den Werth der von Vortmann neuerdings vorgeschlagenen Methode*) siehe folgenden Aufsatz.) Bei der Bestimmung von Chlor und Brom neben einander war man deshalb auf bekannte indirecte, aber darum auch umständliche und, insbesondere bei niedrigem Bromgehalt, weniger genaue Methoden angewiesen. Die nachstehend angegebene directe Methode scheint allen Anforderungen an Einfachheit und Schärfe zu entsprechen.

Gründe für die Methode.

Sie sind zunächst Folgende: 1) Eine Mischung von saurem Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat einer Lösung von Bromid beigemischt macht alles Brom frei, während dieselbe Mischung gar keinen Einfluss auf Chlorid hat. — 2) Freies Brom kann leicht und vollständig vermittelst eines Luftstromes aus einer Lösung ausgetrieben werden.

Die Richtigkeit dieser Sätze wurde durch folgende Versuche bestätigt:

Versuch 1. Eine Lösung von 0,2 *g* KBr wurde mit Ueberschuss von saurem Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat vermischt und ein kräftiger Luftstrom wurde durch die Mischung geleitet; nach drei Viertelstunden war sie vollständig frei von Brom.

Versuch 2. Eine Kochsalzlösung mit einem Chlorgehalt entsprechend 8,5 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung wurde mit Ueberschuss von saurem Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat vermischt, worauf eine Stunde lang Luft durch die Mischung geleitet wurde. Bei danach vorgenommener Titrirung auf Chlor wurden 8,5 *cc* Silberlösung verbraucht.

Versuch 3. Dieselbe Mischung wie im zweiten Versuche wurde während 7 Stunden von Luft durchströmt; bei der Titrirung auf Chlor wurden 8,5 *cc* Silberlösung verbraucht.

Versuch 4. Durch eine Mischung von derselben Zusammensetzung wie im Versuche 2 wurde fünf Stunden Luft geleitet und nach vierund-

*) Diese Zeitschrift **22**, 565.

zwanzigstündiger Ruhe ausserdem noch eine halbe Stunde; bei der Titrirung wurden 8,5 *cc* Silberlösung verbraucht.

Versuch 5. Eine Mischung von derselben Zusammensetzung wie im Versuch 2 wurde zehn Minutem über offenem Feuer zum Kochen erhitzt. Bei darnach vorgenommener Titrirung auf Chlor wurden 8,5 *cc* Silberlösung verbraucht.

Indess, bevor eine analytische Methode auf obige Sätze gegründet wurde, musste man entscheiden, wie weit die Beständigkeit des Chlorids gegenüber $KHS\Theta_4$ und $KMn\Theta_4$ vielleicht vermindert wird durch Vorhandensein von Bromid.

Versuch 6. Kochsalzlösung mit einem Chlorgehalt entsprechend 8,5 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung wurde mit 0,1 *g* KBr und Ueberschuss von $KHS\Theta_4$ und $KMn\Theta_4$ vermischt und ein starker Luftstrom wurde 7 Stunden lang durch die Mischung geleitet. Bei der Titrirung im Rest auf Chlor wurden 8,5 *cc* Silberlösung verbraucht.

Versuch 7. Eine Kochsalzlösung mit einem Chlorgehalt entsprechend 0,1135 *g* AgCl wurde mit 0,3 *g* Bromkalium, saurem Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat vermischt und ein rascher Luftstrom wurde durch die Mischung geleitet. Nach einer Stunde war das Brom vollständig ausgetrieben und die übriggebliebene Lösung ergab 0,113 *g* AgCl.

Versuch 8. Eine Mischung von Kochsalz und Bromkalium mit einem Chlor- und Bromgehalt entsprechend 0,3405 *g* Ag Cl und 0,171 *g* Ag Br wurde mit Ueberschuss von $KHSO_4$ und $KMn\Theta_4$ versetzt. Der Luftstrom wurde ganz langsam durch die Mischung geleitet; das fortgehende Brom wurde mit Natronlauge absorbirt (siehe unten). Das Austreiben des Broms nahm 5 Stunden in Anspruch. Das Resultat war: 0,336 *g* AgCl und 0,175 *g* AgBr. Ein wenig Chlor war also frei gemacht worden.

Versuch 9. Eine Mischung von Kochsalz und Bromkalium mit einem Chlor- und Bromgehalt entsprechend 0,227 *g* Ag Cl und 0,171 *g* Ag Br wurde mit $KHS\Theta_4$ und $KMn\Theta_4$ versetzt. — Die Mischung wurde von einem kräftigen Luftstrome durchströmt, welcher in $^3/_4$ Stunden das Brom austrieb, welches mit $Na\Theta H$ absorbirt wurde. Das Resultat war: 0,2275 *g* Ag Cl und 0,170 *g* Ag Br.

Versuch 10. Kochsalz- und Bromkaliumlösung mit einem Chlor- und Bromgehalt entsprechend 0,454 *g* Ag Cl und 0,171 *g* Ag Br wurde mit Ueberschuss von $KHS\Theta_4$ und $KMn\Theta_4$ versetzt. Der Luftstrom

(mässig stark) trieb in $1^1/_2$ *Stunden* das Brom aus. Das Resultat war: 0,455 *g* Ag Cl und 0,171 *g* Ag Br.

Aus diesen Versuchen (insbesondere aus No. 8 im Vergleich mit den übrigen) erhellt also, dass das Vorhandensein von Bromid wirklich die Beständigkeit des Chlorids vermindert (es bildet sich vermuthlich Chlorbrom), obschon die Wirkung erst nach Verlauf einer längeren Zeit bemerkbar wird: *in den ersten* $1^1/_2$ *Stunden* hält sich das Chlorid unzersetzt und noch nach Verlauf von 5 Stunden ist der Verlust von Chlor recht unbedeutend. — Im sechsten Versuche fand kein merkbarer Verlust von Chlor statt, obgleich der Luftstrom 7 Stunden in Wirksamkeit war. — Dieses war natürlich durch die Lebhaftigkeit des Luftstromes bedingt (siehe Versuch), welcher zweifelsohne hinreichend war, schon in der ersten Stunde das Brom auszutreiben; hernach kann der Luftstrom ohne Verlust von Chlor fast willkürlich lange fortgesetzt werden (siehe Versuch 3 und 4).

In welchem Maasse *die Concentration* der Probelösung auf den Verlauf einwirkt, ersieht man aus folgenden Versuchen.

Versuch 11. 1 *g* Kochsalz wurde in 50 *cc* Wasser gelöst und in dem Kolben f (siehe Fig. 38 auf pag. 188) mit Ueberschuss von $KHSO_4$ und $KMnO_4$ versetzt. In das Absorptionsrohr h wurde angesäuerte Silberlösung gefüllt. Darnach wurde der Luftstrom durchgeleitet. Nach $^3/_4$ Stunden war die Silberlösung noch vollkommen klar, das heisst Chlor war nicht ausgeschieden. — Nun wurde weiter in den Kolben f 1 *g* Na Cl eingeführt und der Versuch wurde fortgesetzt wie vorher. Nach $^3/_4$ Stunden zeigte sich noch keine Trübung im Absorptionsrohre. Der Kochsalzgehalt wurde nun bis zu 3 *g* auf 50 *cc* Wasser vermehrt. Nachdem der Versuch noch $^3/_4$ Stunden fortgesetzt worden war, zeigte sich eine schwache Opalisirung in der Silberlösung: Chlor begann also ausgetrieben zu werden. — Aber noch nach 2 Stunden war die Trübung sehr schwach. Eine Concentration von 3 auf 50 scheint also (bei Nichtvorhandensein von Bromid) ungefähr die Grenze für die Beständigkeit von Chloridlösung zu sein — gegenüber $KHSO$ und $KMnO_4$.

Bei Vorhandensein von Bromid kann man die Concentration nicht so weit treiben, ohne zu riskiren, dass ein wenig Chlor frei gemacht wird, was übrigens nach Versuch 8 zu erwarten war.

Versuch 12. 2 *g* Na Cl und K Br mit einem Bromgehalt entsprechend 0,0427 *g* Ag Br wurden in 25 *cc* Wasser gelöst (Concentration also ungefähr 1 auf 12,5), mit Ueberschuss von $KHSO_4$ und

$K MnO_4$ versetzt und $1^1/_2$ Stunden lang ein Luftstrom durchgeleitet. Das Brom wurde absorbirt. Aus der Absorptionsflüssigkeit erhielt ich eine Silberfällung von 0,054 *g*, enthaltend somit ungefähr 0,011 *g* Ag Cl.

Versuch 13. 1 *g* Na Cl und K Br mit einer Brommenge entsprechend 0,0427 *g* Ag Br wurde in 25 *g* Wasser gelöst und behandelt wie im Versuch 12. Das Resultat war 0,044 *g* Ag Br.

Versuch 14. Dieselbe Menge Na Cl und K Br, wie im Versuch 13, wurde in 50 *cc* Wasser gelöst und in gewöhnlicher Weise behandelt. Das Resultat war 0,0425 *g* Ag Br. Eine Concentration von 1 auf 50 kann also unter allen Verhältnissen als Schutz gegen Verlust von Chlor angesehen werden. Die Concentration bei den Versuchen 1—10 war ungefähr 1 auf 75.

Von Interesse schien es mir auch zu sein zu erfahren, wie weit Nitrat auf Grund der oxydirenden Kraft desselben irgend welchen Einfluss auf den Verlauf ausübt.

Versuch 15. Kochsalzlösung mit einem Chlorgehalt entsprechend 8,5 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung wurde mit 1 *g* $K NO_3$ gemischt und auf die gewöhnliche Weise behandelt. Der Luftstrom wurde 7 Stunden lang durch die Mischung geleitet. Bei Titrirung auf Chlor im Rest wurden 8,2 *cc* Silberlösung verbraucht. Ein wenig Chlor war also frei gemacht worden.

Versuch 16. Dieselbe Mischung wie im Versuch 15. Dauer des Luftstromes $1^1/_2$ Stunden. Bei der Titrirung wurden 8,5 *cc* Silberlözung verbraucht; — also kein Verlust.

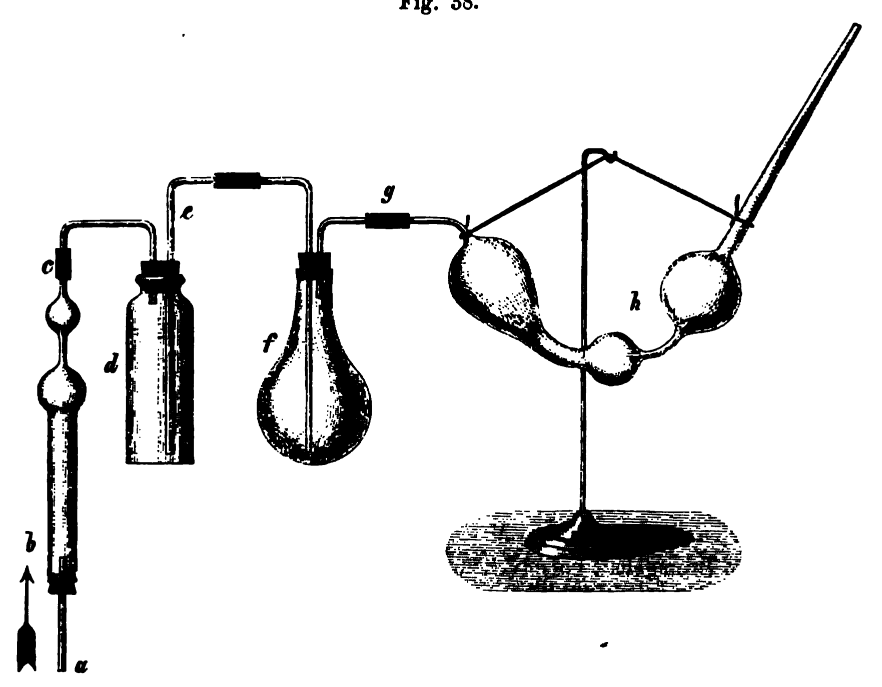
Versuch 17. Eine Mischung von Kochsalz und Bromkalium mit einem Bromgehalt entsprechend 9,5 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung wurde mit 1 *g* $K N O_3$ und Ueberschuss von $K H SO_4$ und $K MnO_4$ versetzt. Langsamer Luftstrom; Brom wurde absorbirt (siehe unten). Nach 5 Stunden wurde auf Brom titrirt, wobei 9,7 *cc* Silberlösung verbraucht wurden; ein wenig Chlor war also ausgetrieben worden.

Versuch 18. Eine Mischung von Bromkalium und Chlornatrium mit einem Chlorgehalt entsprechend 0,227 *g* Ag Cl wurde mit 1 *g* $KN O_3$ versetzt und in gewöhnlicher Weise behandelt. Brom wurde in einer Stunde ausgetrieben. Bei der Bestimmung von Chlor im Rest erhielt ich 0,227 *g* Ag Cl. Nitrat vermindert also die Beständigkeit des Chlorids, aber auf gleiche Weise wie Bromid: erst nach Verlauf einiger Zeit (wenigstens über $1^1/_2$ Stunden; siehe Versuch 16) ist die Wirkung bemerkbar.

Ich machte auch einen Versuch, um zu erfahren, in wie weit man mit Vortheil durch Erwärmung die Austreibung von Brom beschleunigen könnte (vergl. Versuch 5).

Versuch 19. Eine Lösung von Kochsalz mit einem Chlorgehalt entsprechend 8,5 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung wurde mit 0,1 *g* K Br und mit Ueberschuss von K H S Θ_4 und K Mn Θ_4 vermischt. Die Mischung wurde auf einem Wasserbade erwärmt und ein langsamer Luftstrom durch dieselbe geleitet. Nach $^1/_2$ Stunde war das Brom ausgetrieben.

Fig. 38.



Bei der Titrirung auf Chlor im Rest wurden 8,2 *cc* Silberlösung verbraucht. Der Versuch ergab also ein unbefriedigendes Resultat.

Was die Schnelligkeit anbetrifft, mit welcher Brom aus einer Lösung ausgetrieben wird, so ist es klar, dass diese um so grösser ist, je geringer das Volum der Lösung und je stärker der Luftstrom ist. Aber das Volum der Probelösung kann nicht willkürlich klein gemacht werden: nach den Versuchen 12—14 darf die Concentration nicht wesentlich 1 auf 50 übersteigen, sofern man mit Sicherheit Verlust von Chlor vermeiden will. Hat man die Absicht das Brom ab-

sorbiren zu lassen, so kann natürlich die Stärke des Luftstromes auch nicht willkürlich gemacht werden. — Durch zahlreiche Versuche habe ich gefunden, dass man mit der einfachen Anordnung für die Absorption, wie sie Fig. 38 zeigt, einen Luftstrom anwenden kann entsprechend fast $^1/_2$ *l* Luft in der Minute, ohne dass etwas Brom unabsorbirt weggeht. Bei meinen Versuchen hat er in der Regel ungefähr $^1/_3$ *l* in der Minute entsprochen. Mit einem Luftstrome von letztgenannter Stärke und unter Anwendung einer Flüssigkeitsmenge von höchstens 50 *cc* (unberechnet $KH S\Theta_4$ und $K Mn\Theta_4$ Lösungen) von obengenannter Concentration kann man unter allen Umständen das Brom in höchstens $1^1/_2$ Stunden vollständig austreiben. Hat man nicht die Absicht das Brom aufzufangen, so kann die Stärke des Luftstromes natürlich fast willkürlich grösser gemacht werden als die angegebene.

Ausführung der Analyse.

Der Apparat, den ich bei Ausführung meiner Versuchsanalysen, wie auch bei obengenannten Versuchen angewandt habe, ist in nebenstehender Fig. 38 wiedergegeben. — Bei a wird die Luft eingeführt; b—c ist ein mit Baumwolle gefülltes Rohr zur Reinigung derselben; d ist eine hohe und schmale Flasche zur Aufnahme der Permanganatlösung. Das lange Rohr e kann in dem Kork auf und nieder geschoben werden, wodurch man die Menge Permanganatlösung leicht abmessen kann, welche der Luftstrom aus d nach f überführen soll. In f, welches ein gewöhnlicher kleiner Rundkolben ist — (ein höheres und schmäleres Gefäss wäre ohne Zweifel dienlicher) wird die Probelösung gebracht, h ist ein gewöhnliches Absorptionsrohr, enthaltend Natronlauge zur Aufnahme von Brom; ist die Lösung hinreichend verdünnt (1 Na Θ H auf 50 Wasser), so geht das Brom ausschliesslich in Bromnatrium und unterbromigsaures Natrium über. Bromat bildet sich nicht. Um nun zu bestimmen, wieweit die Absorption von Brom vollständig ist, verbinde ich mit der Spitze des Absorptionsrohres ein gebogenes Glasrohr, welches entweder in ein Proberohr mit Silberlösung ausmünden muss, — oder in ein grosses bedecktes Becherglas, welches ein wenig Ammoniak enthält. Das Brom gibt natürlicher Weise im ersteren Falle eine weisse Trübung, im letzteren Falle lässt die geringste Spur von Brom leicht zu sehende weisse Rauchwolken von Bromammonium entstehen.

Um den nöthigen Luftstrom zu erhalten, habe ich theils Gasometer, theils ein gewöhnliches Wassergebläse benutzt.

Die bei den Analysen und Versuchen angewandten Reagentien sind vorzüglich Folgende gewesen:

Kaliumpermanganat in einer Lösung von 1 auf 50; saures Kaliumsulfat in einer Lösung von 1 auf 10. Bevor das Sulfat gelöst wird, muss man sich durch Umschmelzen desselben überzeugen, dass es nicht überschüssige Schwefelsäure enthält. Sonst kann man $^1/_5$ der Lösung mit $Na_2 CO_3$ neutralisiren und darnach die übrigen $^4/_5$ hinzumischen.

Natriumhydroxyd für die Absorption von Brom in einer Lösung von 1 auf 50—60.

Bei der Analyse einer Chlor und Brom enthaltenden Mischung ist aus den oben angegebenen Gründen die Menge der zur Untersuchung nöthigen Substanzen nicht ohne Einfluss auf die Verfahrungsweise. — Denn nach den Versuchen 12—14 darf die Concentration der Probelösung 1 auf 50 nicht übersteigen, und nach den Versuchen 6—10 muss Brom innerhalb $1^1/_2$ Stunden aus der Lösung ausgetrieben sein; aber dies lässt sich nur mit Sicherheit erreichen, wenn die Menge der Probelösung höchstens 50 *cc* beträgt, unter der Voraussetzung, dass das Brom absorbirt werden soll. Unter solchen Verhältnissen ist es klar, dass man im Allgemeinen nur bei Anwendung von höchstens 1 *g* Substanz unmittelbar ein ganz zuverlässiges Resultat erhalten kann. — Wir wollen deshalb erst die Verfahrungsweise bei der Analyse von höchstens 1 *g* Substanz beschreiben. Was bei Anwendung von grösseren Substanzmengen noch zu bemerken ist, kann hernach leicht angegeben werden.

I. Die zur Analyse nöthige Substanzmenge ist höchstens 1 *g*.

A. Bei Absorption von Brom.

Die abgewogene Substanz wird in den Kolben f gebracht (siehe Fig. 38) und in Wasser gelöst, so dass die Concentration höchstens 1 auf 50 beträgt und so dass die Flüssigkeitsmenge 50 *cc* nicht übersteigt. Ist die Reaction der Lösung sauer oder alkalisch, so wird sie mit Natronlauge oder mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Darnach wird ein Ueberschuss von saurem Kaliumsulfat zugesetzt. Bei untenstehenden Beleganalysen (ausser No. 9) habe ich 15 bis 25 *cc* Lösung angewandt, entsprechend 1,5 bis 2,5 *g* $KHSO_4$, aber bei hohem Bromgehalt muss natürlicher Weise mehr hinzugesetzt werden. — Nach-

dem die Natronlauge in das Absorptionsrohr und die Kaliumpermanganatlösung in die Flasche d gebracht ist, wird der Apparat zusammengesetzt wie die Figur zeigt; das lange Rohr e stellt man nach der Menge Permanganatlösung, welche man nach f übergeführt haben will. Sodann wird der Luftstrom hinzugelassen, der so stark gemacht wird, wie es mit einer vollständigen Absorption des Broms vereinbar ist. Wie erwähnt, ist eine Stärke, entsprechend ungefähr $^1/_3$ Liter Luft in der Minute, geeignet, aber man braucht sie gar nicht mit besonderer Genauigkeit so abzupassen; denn die genannte Stärke kann ohne Gefahr bedeutend vermehrt und vermindert werden. — Passend ist es doch, wenigstens das erste Mal zur Controle der Stärke des Luftstromes einen Gasometer von bekanntem Inhalt anzuwenden, — aber später kann man nach dem Augenmaass urtheilen; so habe ich es bei allen Versuchsanalysen gethan. Beim Gebrauch von $^1/_3$ Liter Luft in der Minute folgen die Luftblasen im Absorptionsrohre so hastig auf einander, dass man sie nicht zählen kann. — Die Mischung in f muss einen Ueberschuss von Permanganat enthalten. Sollte die Farbe angeben, dass dieses nicht der Fall ist, so schiebe man das Rohr e tiefer, wodurch natürlicher Weise mehr Permanganatlösung übergeführt wird. Allzugrosser Ueberschuss muss jedoch vermieden werden, damit die folgende Behandlung nicht unnöthiger Weise erschwert wird. — Wenn der Luftstrom $^3/_4$ bis 1 Stunde in Wirksamkeit gewesen ist (abhängig von der Flüssigkeitsmenge) wird er unterbrochen, die Kautschukverbindung bei g wird geöffnet und ein Paar Tropfen Ammoniak werden vermittelst einer kleinen Pipette in das Absorptionsrohr eingeführt; darnach wird der Apparat auf's Neue zusammengesetzt, der Luftstrom wird hinzugeleitet, im Anfange langsam (bis die Stickstoff-Entwicklung aufgehört), später mit derselben Stärke wie vorher. — Der Zweck des Zusatzes von Ammoniak ist theils das in der Absorptionsflüssigkeit gebildete Hypobromit zu reduciren ($3\,NaBr\Theta + 2\,H_3N = 3\,H_2\Theta + N_2 + 3\,NaBr$), theils bestimmen zu können, wie weit das Brom vollständig ausgetrieben ist. Enthält nämlich der Luftstrom Bromdämpfe, so wird mit H_3N in dem Absorptionsrohre ein leicht sichtbarer weisser Rauch von H_4NBr gebildet. — Entsteht ein solcher, so lässt man den Luftstrom ungefähr $^1/_4$ Stunde fortgehen, fügt wieder einige Tropfen Ammoniak hinzu u. s. w.; $^1/_4$ Stunde nachdem Rauchwolken sich nicht länger bilden, ist das Brom sicher ausgetrieben. Ist der Inhalt in f frei von Brom, so wird der Apparat aus einander genommen. Der In-

halt des Absorptionsrohres wird in ein Becherglas gefüllt und das Brom, welches vollständig in Form von Bromid vorhanden ist, wird in gewöhnlicher Weise durch Silbersalz bestimmt. Die Flüssigkeit im Kolben f wird mit etwas Alkohol versetzt und gelinde erwärmt, bis das Permanganat zerstört ist, wonach man filtrirt und das Chlor im Filtrat mit Silbersalz bestimmt. Soll Chlor durch Titrirung bestimmt werden, so empfiehlt es sich, ehe das Manganhyperoxyd abfiltrirt wird behufs Neutralisirung reinen kohlensauren Kalk in geringem Ueberschuss zuzusetzen; dies ist bequemer als das Filtrat mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren.

B. Ohne Absorption von Brom.

Bei sehr hohem Bromgehalt kann es zweckmässig sein, das oben angegebene Verfahren dahin abzuändern, dass man das Brom indirect bestimmt, das will sagen, als den Unterschied zwischen Chlor und der Summe von Chlor und Brom. Man kann da, weil Brom nicht absorbirt werden soll, den Luftstrom fast willkürlich stark machen und damit den Verlauf wesentlich beschleunigen. — Das Absorptionsrohr h enthält in solchem Falle Ammoniak, aber man fügt es dem übrigen Apparate nicht an, bevor der Luftstrom $^3/_4$ bis 1 Stunde in Wirksamkeit gewesen ist. Nach dem Ausbleiben von weissen Rauchwolken im Absorptionsrohre kann man hernach leicht bestimmen, wann das Brom ausgetrieben ist. — Vergleiche oben A. — In dem bromfreien Rest in f wird das Chlor bestimmt wie oben beschrieben. Wird darnach in einer willkürlichen Menge der ursprünglichen Substanz die Summe von Chlor und Brom bestimmt, so erhält man natürlicher Weise den Bromgehalt aus dem Unterschiede zwischen beiden Bestimmungen.

Wenn das Brom nicht absorbirt wird, so kann der Apparat vereinfacht werden: die Probelösung wird in eine gewöhnliche, offene Flasche aufgenommen, in welche das Rohr für den Luftstrom eingesetzt wird. Saures Kaliumsulfat und Kaliumpermanganat werden ohne weiteres nach Bedürfniss eingegossen.

Bei sehr hohem Bromgehalt kann es übrigens auch bei Anwendung von höchstens 1 *g* Substanz passend sein, das unter II B. Vorgeschriebene zu beobachten, das heisst die Permanganatlösung successive in die Probelösung einzuführen etc.

II. Die für die Analyse nöthige Substanzmenge ist grösser als 1 *g*.

A. Chlor ist überwiegend.

In diesem Falle kann man durch die oben beschriebene Behandlung im Allgemeinen nicht unmittelbar ein vollständig befriedigendes Resultat erreichen; denn entweder wird die Probelösung zu concentrirt oder ihr Volum wird zu gross, um das Brom innerhalb der gehörigen Zeit austreiben zu können. Aber durch Wiederholung des unter I A beschriebenen Verfahrens kann ein befriedigendes Resultat erhalten werden. — Man geht auf folgende Weise zu Wege: Die für die Bestimmung von Brom nöthige Substanzmenge wird in den Kolben f gebracht (siehe Figur 38), in 15—25 Theilen Wasser gelöst, wenn nöthig neutralisirt und mit Ueberschuss von saurem Kaliumsulfat versetzt. — Der Apparat wird zusammengesetzt wie in I A beschrieben. — Wenn die Permanganatlösung vom Luftstrom nach f übergeführt ist, wird allmählich alles Brom und ein kleiner Theil von Chlor frei gemacht, fortgeführt und absorbirt in h. Nachdem der Luftstrom so lange in Wirksamkeit gewesen ist, dass alles Brom sicherlich ausgetrieben ist (4 Stunden sind unter allen Umständen hinreichend) wird der Apparat auseinander genommen und der Kolben f geleert; die chlorhaltige Lösung wird nicht aufbewahrt. — Darnach wird die Flüssigkeit aus dem Absorptionsrohre in den Kolben gebracht, einige Tropfen Ammoniak werden hinzugesetzt um Hypobromit zu reduciren und die Mischung wird gekocht bis der Ueberschuss von Ammoniak verdunstet ist. Wenn die Flüssigkeit abgekühlt ist, wird sie mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt (bei der Neutralisirung lege ich ein kleines Stück Lackmuspapier in die Flüssigkeit) und darnach ganz so behandelt wie in I A beschrieben. Nun wird nur Brom ausgeschieden, welches nach Reduction des Hypobromites in gewöhnlicher Weise bestimmt wird. Den Chlorgehalt lernt man natürlich aus dem Unterschiede zwischen dem Brom und der Summe von Chlor und Brom kennen, welche in einer besonderen Probe bestimmt wird. Man kann auf oben beschriebene Weise, wie aus den Probeanalysen erhellt, mit genügender Schärfe Brom bestimmen auch bei sehr kleinem Gehalte.

B. Brom ist überwiegend.

In diesem Falle beachte man hauptsächlich, dass die Kaliumpermanganatlösung nicht auf einmal in Ueberschuss der mit saurem Kalium-

sulfat angesäuerten Probelösung zugefügt wird, sondern successive, und dass zwischen jedem Zusatz das freigemachte Brom ausgetrieben wird. — Ausserdem muss man natürlicher Weise zusehen, dass saures Kaliumsulfat in hinreichender Menge zugesetzt wird. Man kann die Probe in 15 bis 25 Theilen Wasser lösen; — denn da der Chlorgehalt so niedrig ist, wie hier vorausgesetzt werden muss, und da das Brom successive ausgetrieben wird, so vermindert sich, wenn der eigentliche Ueberschuss von Kaliumpermanganat zugesetzt wird, die Concentration der Lösung mit Rücksicht auf Chlorid und Bromid in jedem Falle bis zu 1 auf 50. Wenn das Brom vollständig ausgetrieben ist, wird das rückbleibende Chlor so bestimmt wie es in I A beschrieben ist. — Dass Brom für die Bestimmung nicht absorbirt wird, ist klar. Der Bromgehalt geht hervor aus dem Unterschiede zwischen Chlor und der Summe von Chlor und Brom. Weil das Brom hier nicht absorbirt wird, so macht man den Luftstrom sehr kräftig. Die gleiche Vereinfachung des Apparates wie unter I B. angegeben, kann natürlicher Weise auch hier vorgenommen werden.

Beleg-Analysen.

Bei den Analysen habe ich folgende Probelösungen angewandt:

a) Kochsalzlösung mit einer Chlormenge in 10 *cc*, entsprechend 0,1135 *g*
b) Bromkaliumlösung » » Brommenge » 10 *cc*, » 0,171 *g*
c) » » » » » 10 *cc*, » 0,0427 *g*

Analyse I. 20 *cc* von Lösung a) + 10 *cc* von Lösung b) + $KHSO_4$ + $KMnO_4$. Behandlung nach I A.

Resultat: = 0,2275 *g* statt 0,227 *g*
= 0,170 » » 0,171 »

Analyse II. 20 *cc* von Lösung a) + 20 *cc* von Lösung b) + etc. Behandlung nach I A.

Resultat: = 0,227 *g* statt 0,227 *g*
= 0,342 » » 0,342 »

Analyse III. 10 *cc* von a) + 30 *cc* von b) + etc. Behandlung nach I A. Brom wurde nicht absorbirt.

Resultat: 0,113 *g* statt 0,1135 *g*

Analyse IV. 10 *cc* von a) + 30 *cc* von b) + etc. Behandlung nach I A.

Resultat: = 0,1145 *g* statt 0,1135 *g*
= 0,511 » » 0,513 »

Das Brom scheint nicht vollständig ausgetrieben zu sein.

Analyse V. 40 *cc* von a) + 10 *cc* von b) + etc. Behandlung nach I A.

Resultat: = 0,455 *g* statt 0,454 *g*

= 0,171 » » 0,171 »

Analyse VI. 20 *cc* von a) + 10 *cc* von b) + 1 *g* KNO_3 + etc. Behandlung nach I A. Brom wurde nicht absorbirt.

Resultat: = 0,227 *g* statt 0,227 *g*

Analyse VII. 20 *cc* von a) + 20 *cc* von b) + 1 *g* KNO_3 + etc.

Resultat: = 0,228 *g* statt 0,227 *g*

= 0,340 » » 0,342 »

Das Brom scheint nicht ganz ausgetrieben zu sein.

Analyse VIII. 1 *g* Na Cl + 10 *cc* von Lösung c) + etc. Behandl. nach I A.

Resultat: = 0,0425 *g* statt 0,0427 *g*

Analyse IX. 10 *cc* von a) + 1,2 *g* KBr + etc. Behandlung nach II B.

Resultat: = 0,114 *g* statt 0,1135 *g*

Analyse X. 5 *g* Na Cl + 10 *cc* von c) + etc. Behandlung nach II A. Dauer des Luftstromes bei der ersten Behandlung drei Stunden.

Resultat: = 0,0415 *g* statt 0,0427 *g*

Analyse XI. 10 *g* Na Cl + 10 *cc* von c) + etc. Behandlung nach II A; Dauer des Luftstromes bei der ersten Behandlung: 4 Stunden.

Resultat: = 0,0425 *g* statt 0,0427 *g*

Obige Beleganalysen sind nicht einer grösseren Zahl solcher entnommen, es sind die einzigen, welche ausgeführt sind. Keine Analyse ist also missglückt, wenn auch das Resultat von einigen (IV und VII) etwas zu wünschen übrig lassen kann.

Die Methode passt, wie es scheint, ganz besonders zur Bestimmung von sehr kleinen Mengen von Brom und würde deswegen anwendbar sein zum Beispiel bei einer Revision der Angaben vom Bromgehalte des Seewassers, — welche unter sich ziemlich widersprechend sind. — Bei einem flüchtigen Versuche, den ich mit Wasser des Kattegats (in der Nähe von Marstrand) machte, schien der Bromgehalt bedeutend niedriger zu sein (im Verhältniss zum Chlorgehalt), wie gewöhnlich angegeben wird. In Ermangelung passenden Versuchsmaterials musste ich, wenigstens bis auf weiteres, von einer näheren Untersuchung abstehen.

Gothenburg, Handelsinstitut, den 6. Dezember 1884.

Vortmann's Methode, direct Chlor neben Brom zu bestimmen.

Von

Dr. **Emil Berglund.**

Im Zusammenhang mit der Ausarbeitung der im vorhergehenden Aufsatze beschriebenen Methode, Chlor und Brom zu scheiden, hielt ich es für geeignet, die von Vortmann neuerdings zu gleichem Zwecke vorgeschlagene Methode etwas näher zu beleuchten.

Ich kenne die Methode nur durch das ausführliche Referat in dieser Zeitschrift **22**, 565. — So weit man nach den etwas schwankenden Angaben beurtheilen kann, stützt sich Vortmann auf folgende Verhältnisse: Eine Lösung von Chlorid in 2- bis 3 procentiger Essigsäure kann, mit Bleihyperoxyd versetzt, wiederholt zur Trockenheit verdampft werden, ohne dass etwas Chlor verloren geht; dagegen wird merkbar Chlor frei gemacht, wenn die Essigsäure mehr als 5 procentig ist. — Wenn ein Bromid mit Bleihyperoxyd und »verdünnter« Essigsäure versetzt wird, so wird Brom ausgeschieden und man kann durch wiederholtes Verdunsten bis zur Trockenheit auf dem Wasserbad unter wiederholtem Zusatze von Essigsäure alles Brom austreiben. — Vortmann konnte durch ein oder zweimal wiederholtes Abdampfen das Brom aus 0,5 *g* Bromkalium austreiben. — Von diesen Sätzen ist der erstgenannte sicherlich richtig und auch der andere (Bromid betreffend), wenn man nämlich mit »verdünnter« Essigsäure solche von ungefähr 10 % und darüber im Auge hat. Meint man jedoch damit die Säure, (2 bis 3 procentige), der gegenüber das Chlorid beständig ist, so ist der Satz, soweit ich habe finden können, unrichtig.

0,175 *g* Bromkalium wurden mit Bleihyperoxyd und 50 *cc* 2,9 procentiger Essigsäure vermischt; nach Abdampfen auf dem Wasserbade zur Trockenheit wurden weitere 50 *cc* Essigsäure zugesetzt, — von neuem zur Trockenheit verdunstet u. s. w. Nach drei Abdunstungen war der Bromgehalt noch höchst bedeutend und sogar nach 7 Abdunstungen fand man einen recht bedeutenden Bromgehalt, obschon vieles zu den Proben verbraucht war.

0,175 *g* Bromkalium wurden wie im obigen Versuche behandelt. Nach 4 Abdunstungen war der Bromgehalt noch sehr bedeutend. Ich setzte nun 50 *cc* 10 procentige Essigsäure hinzu und dampfte bis zur Trockenheit ab; der Rest war beinahe bromfrei.

In Betreff des Verfahrens bei Analysen einer chlor- und bromhaltigen Mischung wird angeführt, dass man Bleihyperoxyd und 50 *cc* 2—3 procentige Essigsäure hinzusetzen soll, auf dem Wasserbade bis zur Trockenheit verdunsten, weitere 50 *cc* Essigsäure hinzusetzen, abdunsten bis zur Trockenheit u. s. w.; diese Behandlung muss zwei bis drei mal vorgenommen werden. Bei der einzigen Versuchsanalyse, welche in dieser Hinsicht angeführt wird, wurde nur 2 mal zur Trockenheit verdunstet. (Die Versuchsmischung enthielt 0,2 *g* Chlorkalium und 0,2 *g* Bromkalium.)

Nach diesen Vorschriften führte ich eine Versuchsanalyse aus bei einer Mischung von Chlornatrium mit einer Chlormenge entsprechend 0,227 *g* Chlorsilber und 0,175 *g* Bromkalium. Nach zwei Abdunstungen zur Trockne mit jedesmal 50 *cc* 2,9 procentiger Essigsäure erhielt ich eine Silberfällung von 0,295 *g*, welche also 0,068 *g* Bromsilber enthielt.

Unter der Voraussetzung, dass kein Umstand von Gewicht im Referat oder in der Originalabhandlung ausser Acht gelassen wurde, kann man die von Vortmann vorgeschlagene Methode für wenig zufriedenstellend ansehen. Es ist auch eigenthümlich, dass bei einer Methode von dem Gewicht nur eine Versuchsanalyse angeführt wird, welche übrigens ein sehr zufriedenstellendes Resultat (100,14 Chlorkalium statt 100) gegeben hat. — Bei der Beschreibung dieser Analyse wird wieder der schwankende Ausdruck »verdünnte« Essigsäure gebraucht, also nicht bestimmt 2—3 procentig, welche doch die einzig zulässige sein müsste (wegen des Chlorids). Es ist klar, dass man bei Anwendung einer stärkeren Säure das von Vortmann gewonnene Resultat zufällig erreichen könnte, aber das als Chlor Berechnete wäre da wahrscheinlich eine Mischung von Chlor und Brom.

Was nun das Verhalten von Bromid zu Bleihyperoxyd und Essigsäure betrifft, so ist es unleugbar auffallend, dass Brom anfangs (schon bei gewöhnlicher Temperatur) leicht frei gemacht wird, aber bei fortgesetzter Behandlung viel schwerer. — Dieser Umstand ist natürlicher Weise Vortmann's Aufmerksamkeit nicht entgangen; er erklärt, derselbe fusse darauf, dass das beim Freimachen von Brom gebildete Bleiacetat eine Abdunstung zur vollständigen Trockenheit verhindere. — Dass die Erscheinung ihren Grund in dem entstandenen Bleiacetat hat, ist anzunehmen, aber wohl kaum in der Meinung die Vortmann angibt. Des Bleiacetats Wirkung ist viel wahrscheinlicher chemisch als

mechanisch und besteht wohl darin, dass es sich mit noch unzerlegtem Bromid zu Bleibromid umsetzt, welches ohne Zweifel beständiger ist als das erste, ursprüngliche Bromid. — Ist diese Auffassung richtig, so sollte die Zerlegung des Bromids durch Zusatz von Bleiacetat erschwert werden. Dass es wirklich so ist, davon kann man sich leicht überzeugen. Mischt man Bromkalium, Bleihyperoxyd und Essigsäure und erhitzt die Mischung, so entsteht ein scharfer Geruch von Brom. Wird dann Bleiacetat in einigermaassen grosser Menge zugesetzt, so verschwindet der Bromgeruch ganz. Aber die Zerlegung könnte auch beschleunigt werden, wenn man sich so einrichtete, dass das unterdessen entstehende Bleiacetat in dem Maasse entfernt würde, wie es sich bildete. Zu diesem Zwecke könnte man ein lösliches Sulfat hinzusetzen. Es zeigte sich auch, dass diese Vermuthung richtig war.

0,2 *g* Bromkalium wurden mit Bleihyperoxyd und mit Ueberschuss von Natriumsulfat versetzt, wonach die Mischung unter jedesmaligem Zusatz von 50 *cc* 2,9 procentiger Essigsäure wiederholt auf dem Wasserbade zur Trockenheit eingedampft wurde. Nach 3 Abdunstungen war die Mischung beinahe bromfrei, aber noch nach 4 Abdunstungen fand sich eine Spur von Brom.

Vorhandensein von Sulfat erleichtert also höchst wesentlich das Ausscheiden des Broms, aber auch hier werden die letzten Spuren von Brom mit Schwierigkeit ausgetrieben, in Folge davon dass Bleisulfat nicht ganz unlöslich in der hier vorliegenden Flüssigkeit ist; aber sobald sich Blei in der Lösung findet, kann Bleibromid gebildet werden. — Auf gleiche Weise wie Sulfat erleichtert auch Chlorid das Austreiben von Brom, aber in weit geringerem Grade, natürlicher Weise deswegen, weil Bleichlorid weit löslicher ist, besonders in Essigsäure. — Indess ist es leichter, Brom aus einer Mischung von Chlorid und Bromid auszuscheiden, als aus Bromid allein.

Um zu entscheiden, wie weit die Methode durch Zusatz von Sulfat an Anwendbarkeit gewinnen könnte, machte ich eine Versuchsanalyse.

Chlornatrium mit einer Chlormenge entsprechend 0,1135 *g* Chlorsilber wurde mit 0,2 *g* Bromkalium, Ueberschuss von Natriumsulfat und Bleihyperoxyd gemischt und 3 mal zur Trockenheit verdunstet, jedesmal mit 50 *cc* Essigsäure von 2,9 %. Die darnach erhaltene Silberfällung wog 0,117 *g* und enthielt also nur 0,0035 *g* Bromsilber.

Das Resultat kann nicht als zufriedenstellend angesehen werden,

aber es ist doch unvergleichlich besser als das ohne Anwendung von Sulfat erhaltene.

In wie weit die Methode auf der hier angegebenen Grundlage (Ausscheiden des Bleis aus der Lösung) vollständig anwendbar gemacht werden kann, habe ich nicht näher untersucht. Es scheint jedoch wahrscheinlich.

Gothenburg, Handelsinstitut, den 5. December 1884.

Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Von

E. Bosshard.

Ueber die von Kjeldahl*) angegebene Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen liegen bereits von verschiedenen Seiten günstige Urtheile vor**). Dieselbe ist auf Veranlassung von Professor E. Schulze auch im hiesigen Laboratorium geprüft und eingeführt worden; ich hatte Gelegenheit sie auf eine Reihe von Substanzen anzuwenden, welche zum grössten Theil für die Analyse sehr sorgfältig gereinigt worden waren ***), weshalb die Mittheilung der Resultate an dieser Stelle von Interesse sein dürfte. Die Ausführung der Bestimmungen geschah im Wesentlichen nach den von Kjeldahl gegebenen Vorschriften; das Erhitzen der Substanz mit rauchender Schwefelsäure wurde in Rundkölbchen vorgenommen, welche in eisernen Schälchen in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen auf die Weise eingesetzt wurden, dass die Hälse der schiefstehenden Kölbchen auf den sonst zum Anlehnen der Thonkacheln dienenden Stangen auflagen. Bei der Destillation wurde das entwickelte Ammoniak in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen und durch Zurücktitriren der letzteren mit Barytlauge bestimmt. Um einen durch den Ammoniakgehalt der angewandten Reagentien bedingten Fehler zu vermeiden, wurden nach Kjeldahl's Vorschlag blinde Bestimmungen ausgeführt und die dabei gefundene sehr geringe

*) Diese Zeitschrift **22**, 366.

) Heffter, Hollrung und Morgen, Chemiker-Zeitung **8, 432; diese Zeitschrift **23**, 553; ferner: Petri und Lehmann, Zeitschrift für physiolog. Chemie **8**, 200; diese Zeitschrift **23**, 596.

***) Vergleiche Zeitschrift für physiolog. Chemie **9**, 63, wo auch ein Theil der im Folgenden gegebenen Zahlen bereits aufgeführt ist.

Ammoniakmenge jedesmal in Abrechnung gebracht. Die verwendeten Barytlaugen hatten folgende Titer:

a) 1 *cc* = 0,003998 *g* N
b) 1 » = 0,003922 » »
c) 1 » = 0,0040555 » »

Ich erhielt folgende Zahlen:

Substanz	*g*	Gebraucht *cc* Barytlauge	Gefunden % N	Berechnet % N
Asparagin kryst.	0,3470	16,7 a	18,65	18,67
Asparagin »	0,3085	14,3 a	18,53	18,67
Asparaginsäure aus Eiweissstoffen	0,3322	8,5 c	10,38	10,53
Asparaginsäure, käuflich	0,3307	8,8 b	10,43	10,53
Leucin aus Eiweissstoffen	0,2146	5,65 a	10,61	10,69
Leucin » »	0,3096	8,4 b	10,64	10,69
Leucin » »	0,3192	8,5 a	10,64	10,69
Leucin » »	0,3045	8,3 b	10,68	10,69
Leucin » »	0,3160	8,6 b	10,67	10,69
Leucin » »	0,2245	6,05 a	10,77	10,69
Leucin » »	0,3008	7,9 c	10,65	10,69
Leucin » »	0,3312	8,7 c	10,65	10,69
Glutaminsäure aus Eiweissst.	0,3430	8,25 b	9,43	9,52
Glutamins. » »	0,3505	8,45 a	9,63	9,52
Glutamins. » »	0,3080	7,55 b	9,61	9,52
Glutamins. » »	0,2303	5,5 a	9,50	9,52
Glutamins. aus Glutamin	0,3308	7,65 c	9,37	9,52
Tyrosin aus Eiweissstoffen	0,3046	5,9 b	7,60	7,73
Tyrosin » »	0,3106	6,1 b	7,70	7,73
Amidovaleriansäure aus Lupinenkeimlingen	0,3068	9,0 c	11,89	11,96
Amidovaleriansäure aus Lupinenkeimlingen	0,3338	9,65 c	11,72	11,96
Amidovaleriansäure aus Lupinenkeimlingen	0,3254	9,35 c	11,65	11,96
Allantoïn, aus Pflanzen	0,2038	17,85 c	35,52	35,44
Allantoïn, käuflich	0,2066	18,0 c	35,33	35,44

Diese Ergebnisse bekräftigen das von anderer Seite über die Kjeldahl'sche Methode gefällte günstige Urtheil; sie hat auch uns vor-

treffliche Dienste geleistet. Auf einen Umstand indessen, welcher leicht zu Fehlern Veranlassung geben kann, muss noch aufmerksam gemacht werden. Kjeldahl empfiehlt, um das Stossen bei der Destillation der ammoniakhaltigen Lösung zu vermeiden, einen Zusatz von Zinkspänen. Dabei hat man zu beachten, dass die verwendete Natronlauge frei von Salpeter sein muss, weil sonst durch Reduction des Letzteren Ammoniak gebildet wird; ferner wende man nur einen geringen Ueberschuss von Natronlauge und möglichst wenig Zink an, da sonst leicht etwas Natron in die Vorlage übergehen kann. Bei Destillation von reiner Natronlauge mit Zink erhielt ich ein stark alkalisches Destillat*). Der sich zu massenhaft entwickelnde Wasserstoff veranlasste die Bildung eines feinen Flüssigkeitsstaubes, der selbst durch eine mit Glasperlen gefüllte Kugel nicht vollständig zurückgehalten wurde. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man eine farblose Flamme über das geöffnete Gefäss hält: der natronhaltige Staub färbt die Flamme intensiv gelb. Bei geringer Gasentwickelung dagegen, wie sie zur Vermeidung des Stossens genügt, beobachtet man dieses nicht.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums, December 1884.

Zur Erkennung der Citronensäure.

Von

C. Mann.

Wird Citronensäure mit Glycerin in passenden Gewichtsmengen geschmolzen und zur Trockne verdampft, so bleibt — wenn die Temperatur möglichst niedrig gehalten wurde — eine sehr poröse, schwach gelb gefärbte Masse zurück, welche nach dem Erkalten fest und spröde erscheint, noch warm mit Wasser übergossen aber hydratisch und transparent wird und das Ansehen von aufgequollener Gelatine erhält.

Wasser, Alkohol und Aether nehmen die so dargestellte Substanz nur wenig auf, dagegen wirken insbesondere concentrirte Schwefelsäure, sowie ätzende Alkalien in der Wärme sehr lösend ein.

*) Die gleiche Beobachtung wurde auch im Laboratorium der hiesigen agriculturchemischen Controlstation durch Dr. Grete gemacht. Dass die besprochene Erscheinung nicht auf Ammoniakbildung, bedingt durch einen Salpetergehalt der Natronlauge, zurückzuführen ist, geht daraus hervor, dass die betreffenden Destillate mit Nessler'schem Reagens nur eine sehr schwache Gelbfärbung gaben.

Wird diese Glycerinverbindung durch wässeriges Ammoniak kochend in Lösung gebracht und diese der freien Verdunstung überlassen, so nimmt die verdickte Flüssigkeit nach einigen Tagen durch den oxydirenden Einfluss der Luft eine schwach grüne Farbe an. Wird aber die ursprüngliche Lösung durch weiteres Eindampfen vom Ammoniaküberschusse möglichst befreit, mit Wasser etwas verdünnt und mit Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, so tritt die Färbung sogleich und sehr intensiv auf.

Durch Zusatz von rother rauchender Salpetersäure wird — bei erreichter Neutralität — die grüne Farbe ebenfalls erzeugt, welche aber bei günstig getroffener Säuremenge durch Erwärmen in ein dunkles Blau übergeht.

Diese Farben lassen sich bei starker Verdünnung der Lösung mehrere Tage unverändert erhalten.

Durch längeres Kochen wird die Lösung braun und der geringste Säureüberschuss verursacht vollständige Entfärbung. Für die Vornahme dieser Reaction genügt es, wenn 1 *g* krystallisirte Citronensäure und 0,6 bis höchstens 0,8 *g* dickes Glycerin auf einer kleinen Porzellanschale über schwacher Flamme vorsichtig eingeschmolzen wird, bis die Masse nicht mehr flüssig und unter starker Entwickelung von Dämpfen eben fest und blasig geworden ist. Es werden dann in der durch Eindampfen nur schwach ammoniakalisch hergestellten und zu erwärmenden Flüssigkeit schon 1 bis 3 Tropfen einer fünffach verdünnten rothen rauchenden Salpetersäure oder eines gewöhnlichen 8—10 procentigen Wasserstoffsuperoxyd-Wassers (mit Salzsäure-Basis) genügen, um die Farben hervorzurufen.

Mit Weinsäure oder Aepfelsäure gelang es nicht, eine ähnliche Farbenreaction auf obige Art zu erhalten.

Ueber analytische Operationen und Apparate II.

Von

Dr. R. Wollny.

Im Anschluss an die vorhergehende Abhandlung unter obigem Titel*) gebe ich in Fig. 39 noch die Zeichnung eines Extractionsapparates für Flüssigkeiten, welcher eine Combination der beiden l. c. in Fig. 9 und 10 skizzirten Apparate darstellt. Derselbe kann also sowohl zur Extraction mit einem dampfförmigen, als auch mit einem flüssigen Lösungsmittel dienen und ist besonders da anzuwenden, wo sich die Flüssigkeiten nur langsam entmischen. Man kann dann abwechselnd mit

*) Diese Zeitschrift 24, 47 ff.

Dampf und bis zur vollständigen Klärung der hierdurch vermischten Flüssigkeiten wieder mit concentrirter Flüssigkeit extrahiren — durch abwechselndes Oeffnen und Schliessen der Oeffnung o mittelst des im Rohrstutzen r_1 luftdicht verschiebbaren Korkes k. Bei geschlossener Oeffnung o ist der Dampf gezwungen den Weg durch die Flüssigkeit zu nehmen. Wird der Kork k etwas zurückgezogen und somit o geöffnet, dann geht der Dampf direct zum Kühler und von da condensirt in's Extractionsgefäss. Für solche Fälle, wobei Kork durchaus vermieden werden soll, kann man sich eines Apparates bedienen, bei welchem das Korkventil durch das in Fig. 40 (a. d. folg. Seite) dargestellte Quecksilberventil ersetzt ist.

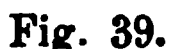
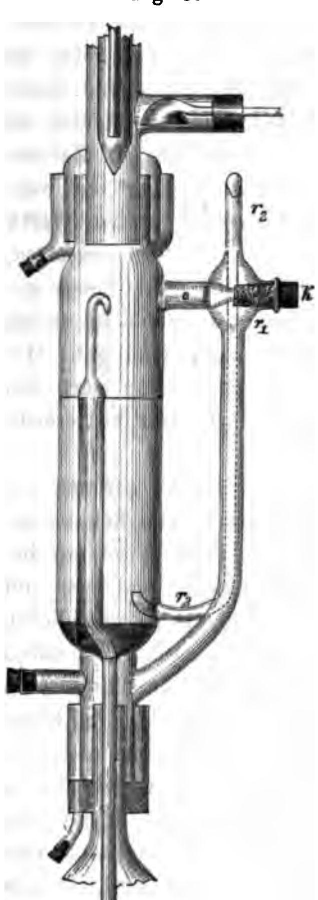


Fig. 39.

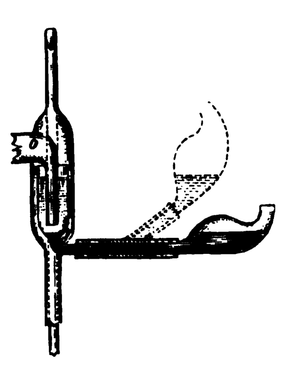


Eine dritte sehr häufig angewandte analytische Operation ist die Trennung gemischter Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation. Dieselbe wird wegen der Schwierigkeit, auf diesem Wege eine exacte und vollständige Trennung zu erzielen, vorzugsweise zu präparativen Zwecken gebraucht, und doch gibt es Fälle, wo es sehr wünschenswerth wäre, dieselbe der quantitativen Analyse dienstbar zu machen. Einen solchen Fall bietet die Analyse respective Werthbestimmung des Petroleums dar.

Es ist in letzter Zeit von verschiedenen Seiten und sehr mit Recht darauf hingewiesen worden, dass das in neuerer Zeit in den Handel kommende Petroleum, hauptsächlich wohl wegen der einseitigen Prüfungsmethode auf die Entflammungstemperatur allein — also auf leichtflüchtige Bestandtheile — häufig so viel von den hochsiedenden Antheilen des Rohpetroleums enthält, dass dadurch sein Werth als Beleuchtungsmittel gewaltig vermindert wird, weil die bisher gebräuchlichen Lampenconstructionen auf ein Petroleum berechnet sind, welches hauptsächlich aus den bei

150° bis 270° siedenden Bestandtheilen des Rohpetroleums besteht. Von dem gegenwärtig hier gehandelten Petroleum gilt dies jedoch keineswegs — dasselbe enthält vielmehr durchweg sehr viel hochsiedende Oele, welche seinen Leuchtwerth in den gewöhnlichen Lampen (wahrscheinlich wegen zu grosser Steighöhe) sehr vermindern. Der Entflammungspunkt ist natürlich sehr viel höher als das gesetzlich geduldete Minimum, und dieser Umstand wird dem Petroleum gewöhnlich als ein besonderer Vorzug und als ein Zeichen ausgezeichneter Raffination nachgerühmt, während er in der That geeignet ist den Werth des Petroleums als Leuchtöl herabzusetzen, so lange wenigstens, bis wir dafür besser geeignete Lampen haben. Jedenfalls ist es ein wahres Bedürfniss geworden eine gute Methode zur Werthprüfung des Petroleums zu besitzen, welche auch den Gehalt an hochsiedenden Oelen berücksichtigt. Der dafür vorgezeichnete Weg ist die fractionirte Destillation.

Fig. 40.

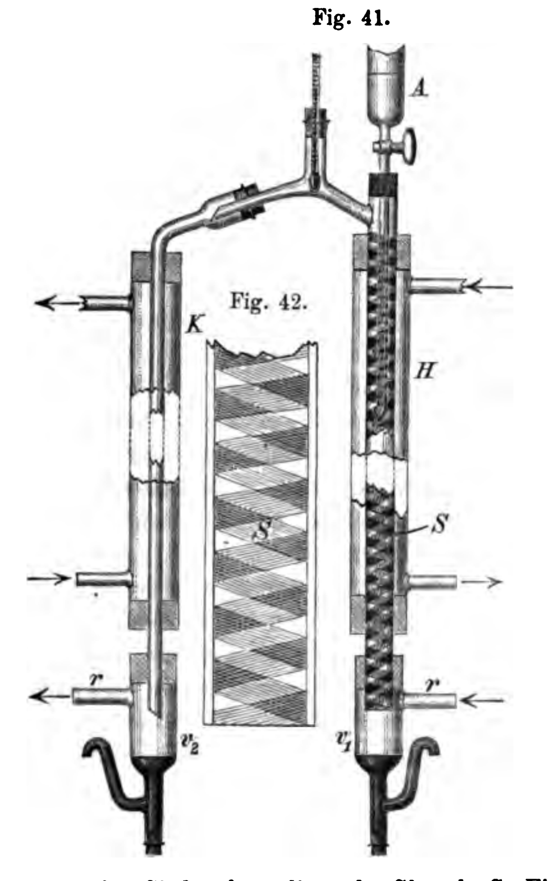


Schon seit längerer Zeit bin ich vergeblich bemüht gewesen auf diesem Wege zu einer Methode von befriedigender Genauigkeit zu gelangen und schliesslich darauf gekommen einen anderen, soviel mir bekannt, bisher noch nicht betretenen Weg einzuschlagen, und zwar auf Grund der folgenden Betrachtungen. Bei der bislang gebräuchlichen Methode der fractionirten Destillation wird das Flüssigkeitsgemisch durch eine Wärmequelle von unbestimmter, hoher Temperatur zum Verdampfen gebracht. Man erhält dadurch bei steigendem Siedepunkte im Kochgefäss ein Dampfgemisch von fortwährend variirender Zusammensetzung, welches durch theilweise Condensation in Fractionen von verschiedenem Condensationspunkte zerlegt wird. Diese Trennung nun bietet den schwierigen Theil der Aufgabe, welche von jeder der bisher dafür vorgeschlagenen Vorrichtungen auf verschiedene Weise gelöst wird, so dass man, je nach dem dabei verwandten Dephlegmator und verschiedenen anderen begleitenden Umständen, sehr verschiedene Resultate erhält. Anders verhält es sich, wenn das betreffende Flüssigkeitsgemisch zum Zwecke der Verdampfung — nicht mit einem Male, sondern tropfenweise nach und nach — einer Wärmequelle von constanter Temperatur, bei welcher nur ein Theil des Gemisches verdampfen kann, und unter

sonst gleichbleibenden Verhältnissen, ausgesetzt wird. Unter diesen Umständen erhält man ein Destillat von constanter Zusammensetzung, da von jedem Tropfen des Gemisches immer derselbe Antheil verdampft.

Wenn man nun zwei verschiedene Flüssigkeitsgemische nach einander unter den gleichen Verhältnissen einer derartigen Behandlung unterwirft, so wird man zwei Destillate erhalten, die in Qualität und Quantität differiren nach Maassgabe der Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches — und somit einen Maassstab für die Beurtheilung der Zusammensetzung dieser Gemische gewinnen.

Fig. 41.



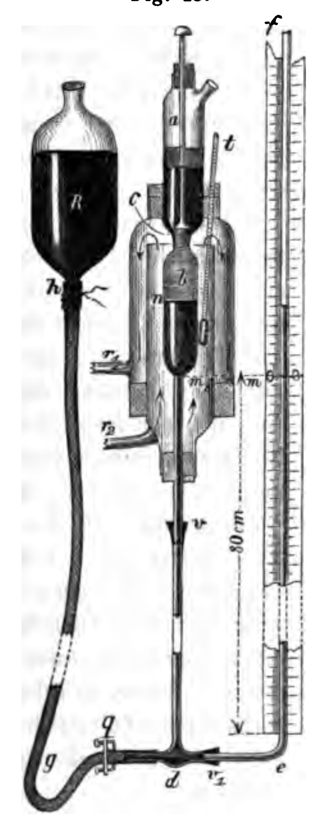
Auf Grund dieser Betrachtungen habe ich einen Apparat construirt, welcher den oben gestellten Forderungen entspricht und zunächst für die Werthprüfung des Petroleums bestimmt war, worüber ich später zu referiren hoffe. Da derselbe jedoch einer viel breiteren Anwendung fähig ist und dadurch von allgemeinem Interesse sein dürfte, so gebe ich nachstehend die Zeichnung und Beschreibung desselben.

Als Verdampfungs-, respective Siedegefäss, dient das Glasrohr S, Fig. 41, welches im Innern mit einem spiralig gewundenen schmalen Streifen eines Drahtgewebes bekleidet ist (siehe Fig. 42) und von aussen mittelst des Heizrohrs H durch Dampfleitung auf eine c o n s t a n t e Temperatur erhitzt und darin erhalten wird. Durch dieses Siederohr lässt man aus A die zu fractionirende Flüssigkeit tropfenweise hindurchfliessen, wobei ein Gemisch von gleichbleibender Zusammensetzung verdampft und überdestillirt.

Der Apparat lässt sich auf verschiedene Weise variiren und den jeweiligen Zwecken anpassen. Statt der Drahtnetzbekleidung im Siederohr kann man Glasperlen oder ein anderes Vertheilungsmittel anwenden. Das Ideal wäre eine wendeltreppenartig gewundene Drathnetzspirale. Der obere, als Dephlegmator dienende Theil des Rohres S kann beliebig verlängert — mit einer Heizeinrichtung von niedrigerer Temperatur als H umgeben, oder ohne Mantel der freiwilligen Abkühlung überlassen werden. Durch die Rohrstutzen r der Vorlagen v_1 und v_2 kann man einen Luft- oder Gasstrom leiten, um die Destillation zu beschleunigen oder die Dämpfe vor Oxydation zu schützen. Für die Destillation im Vacuum oder bei vermindertem Luftdrucke setzt man an Stelle der Vorlagen v_1 und v_2 starke Glassgefässe (eventuell graduirte Cylinder, Mischcylinder etc.), wovon das mit dem Kühler verbundene mit der Luftpumpe in Verbindung steht, eventuell unter Einschaltung eines Druckregulators. Unbrauchbar ist der Apparat nur da, wo die zu destillirende Flüssigkeit einen festen oder zähflüssigen Rückstand hinterlässt.



Fig. 43.



Der gleiche Zweck, welcher zur Construction des soeben beschriebenen Apparates Anlass gab, nämlich die Werthbestimmung des Petroleums, führte mich auch zur Construction eines **Vaporimeters**, da das bekannnte **Geissler**'sche aus verschiedenen Gründen dafür nicht genügte.

Dasselbe ist nach dem Principe construirt, welches von **Ure** angewendet wurde um die Spannkraft der Dämpfe zu messen*).

Es besteht aus dem Barometer b v d e f Fig. 43, dessen geschlossener Schenkel von dem Rohre d v b gebildet wird. Dieser Schenkel besteht aus zwei Stücken, die bei v durch Glasschliff verbunden

*) **Wüllner**, Lehrb. d. Experimentalphysik **3**, 539.

sind. Auch bei v_1 ist die Verbindung mit e f durch einen Glasschliff hergestellt. Der obere Theil läuft in das Gefäss b aus, welches oben durch das Ventil c geschlossen ist. Ueber diesem Ventile befindet sich noch das Gefäss a, welches zur Aufnahme der zu prüfenden Flüssigkeit dient. b ist von einem doppelten Mantel umgeben, welcher durch Wasser- oder Dampfleitung auf constante Temperatur gebracht werden kann (siehe Fig. 44, 45 und 47). Der untere Theil des geschlossenen Schenkels endet in das T-Stück d, dessen Enden einerseits mit dem 160 *cm* langen Barometerrohr e, m, f und andererseits mittelst Kautschukschlauchs mit dem Quecksilberreservoir R verbunden sind. An dem offenen Schenkel e, m, f ist eine Scala angebracht, deren Nullpunkt in gleicher Höhe mit der Marke m, des Rohres v b liegt. Dieselbe ist von da aus nach oben und unten in Millimeter getheilt.

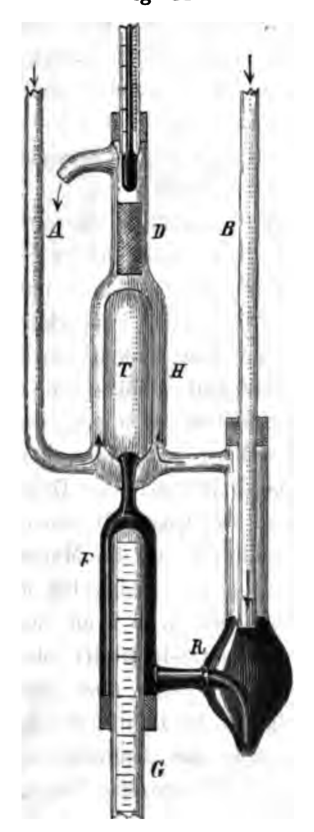
Die Handhabung des Apparates ist folgende: Nachdem die einzelnen Theile verbunden sind und R mit Quecksilber gefüllt ist, wird das Barometer bei geöffneten Ventilen c und q bis etwas über c mit Quecksilber gefüllt, darauf c geschlossen und die zu prüfende Flüssigkeit in a eingefüllt. Nunmehr wird durch Oeffnen von c und Senken von R b zur Hälfte (bis zur Marke n) mit der Flüssigkeit gefüllt und c wieder geschlossen. Man giesst dann etwas Quecksilber in a ein, um einen absolut dichten Verschluss des Ventils zu sichern, schliesst q und senkt R bis etwa 10 *cm* über d. Während nun b mittelst der Heizvorrichtung allmählich erwärmt wird, stellt man die Quecksilberoberfläche in b durch vorsichtiges Oeffnen von q allmählich auf die Marke m ein bis dieselbe, wenn die Temperatur constant geworden ist, bei m feststeht. Nunmehr kann der Stand des Quecksilbers in e f an der Scala abgelesen werden, welche Ziffer zum Barometerstande addirt oder von demselben subtrahirt (je nachdem die Temperatur von b über oder unter dem Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeit liegt) die Spannkraft der Dämpfe in b bei der Temperatur, welche das Thermometer t zeigt, angibt. Bei genauen Versuchen liest man die Differenz der Quecksilberhöhen im offenen und geschlossenen Schenkel mittelst des Kathetometers ab.

Mittelst dieses Vaporimeters kann die Tension von Dämpfen über und unter dem Siedepunkte der Flüssigkeit gemessen werden. Auch können absorbirte Gase vor dem Versuche aus der Flüssigkeit entfernt werden, indem man durch Senken von R bei geöffnetem Hahne q den Atmosphärendruck in b aufhebt, wodurch die absorbirten Gase ausge-

trieben werden und sich über der Flüssigkeit in b ansammeln, wonach dieselben durch Heben von R und Oeffnen von c aus b entfernt werden können. Diese beiden Umstände, verbunden mit einer bequemen Handhabung beim Einfüllen der Flüssigkeit, können dem Apparate als entschiedene Vorzüge vor dem Geissler'schen angerechnet werden und befähigen ihn zu genauen Messungen und zu ausgedehnterer Anwendung.



Fig. 44.



Bei diesem Apparate und noch mehr bei dem Destillationsapparat wird es oftmals wünschenswerth erscheinen die Temperatur der Wärmequelle während des Versuchs zu verändern. Dafür kann die von Frederick D. Brown*) beschriebene Vorrichtung dienen oder auch, wenn es sich um Temperaturen unter 100° handelt, die in Fig. 44 und 45 dargestellte, für diesen Zweck construirte, constant temperirte Wasserleitung.

Bei Fig. 44 lässt man durch Rohr A in gleichmässigem (durch einen Hahn regulirten) Strome kaltes Wasser eintreten, während durch Rohr B heisses Wasser zugeführt wird, sobald durch die Abkühlung des Luftgefässes T die Quecksilberoberfläche in R so weit gesunken ist, dass die Oeffnung von B frei wird. Durch Verschieben des mit einer Papierscala versehenen Glasrohrs G wird dieser Zufluss in gewünschter Weise verstärkt oder vermindert. Bei D ist eine Rolle von Drahtgewebe eingesetzt, die zur Ausgleichung der Temperaturschwankungen dient, respective die gleichmässige Mischung von warmem und kaltem Wasser befördert. Wenn an Stelle des Rohres B das in Fig. 45 dargestellte Schwimmerventil in die obere Oeffnung von R eingesetzt wird, dann wird die Anordnung des Apparates umgekehrt. Man lässt dann heisses Wasser in gleichmässigem Strome durch A eintreten, während

*) Chem.-Centralblatt 13, 102 (1882). Diese Zeitschrift 20, 399.

durch das Schwimmerventil v kaltes Wasser zufliesst, wenn das Ventil durch Ausdehnung der in T befindlichen Luft mit der Quecksilberoberfläche in R_1 gehoben wird. Derartige Wasserleitungen von constanter Temperatur werden auch für andere, als die obengenannten Zwecke im Laboratorium öfters Anwendung finden können.

Eine weitere Operation, die der praktische Analytiker täglich auszuführen hat, ist das Trocknen von Substanzen. Der Exsiccator in seinen verschiedenen Formen ist denn auch eins der wichtigsten Geräthe

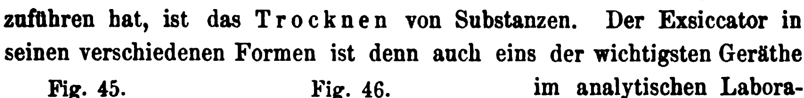


Fig. 45. Fig. 46.



im analytischen Laboratorium, doch kann man nicht von allen seinen Formen sagen, dass sie ihren Zweck in tadelloser Weise erfüllen. Statt des gewöhnlichen Chlorcalciumexsiccators mit luftdichtem Abschluss bediene ich mich schon seit geraumer Zeit des in Fig. 46 skizzirten Apparates, den ich wegen der guten Dienste, die er mir leistete, zu allgemeiner Benutzung empfehlen möchte. Derselbe hat oben seitwärts zwei Tubulaturen, in deren einer ein Glasrohr befestigt ist, welches im Innern knieförmig nach unten gebogen ist und in eine flach auf dem Boden liegende, mit Glasperlen gefüllte Spirale endet. Auf den Boden des Exsiccators giesst man so viel concentrirte Schwefelsäure, dass die Schlange zu $^3/_4$ ihres Querschnittes gefüllt ist. Durch den zweiten Tubulus kann man eventuell Luft saugen, oder bei geöffnetem Quetschhahne q durch r Wasserstoffgas hindurchleiten.

Auch kann der Exsiccator mit Hülfe dieser Oeffnungen evacuirt werden. Ist q geschlossen, dann wirkt der Exsiccator wie ein Glockenexsiccator mit Schwefelsäureaufsatz, und ist dabei handlicher. Die grossen Vortheile, welche die Anwendung der Luftpumpe bei der Operation des Trocknens gewährt, machen geeignete heizbare Vacuumexsiccatoren zu einem wahren Bedürfniss im analytischen Laboratorium, und doch sind

sie noch nicht überall im Gebrauch, vielfach wegen der Kostspieligkeit der betreffenden Apparate; ich hoffe daher einem allgemein empfundenen Bedürfniss entgegenzukommen mit der Beschreibung zweier Apparate, die mit geringen Kosten eventuell im Laboratorium selbst hergestellt werden können.

Fig. 47 zeigt einen solchen Vacuumexsiccator für grössere Gegenstände, Waarenproben, Rübenschnitzel etc. Er besteht aus einer Glas-

Fig. 47.

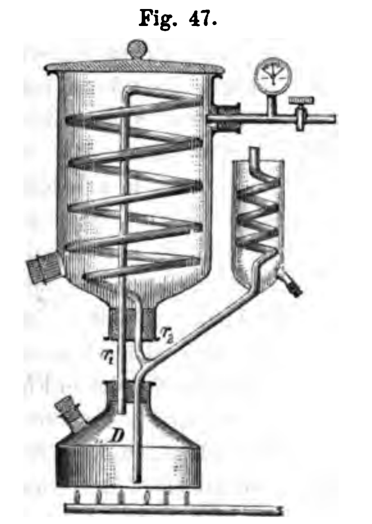
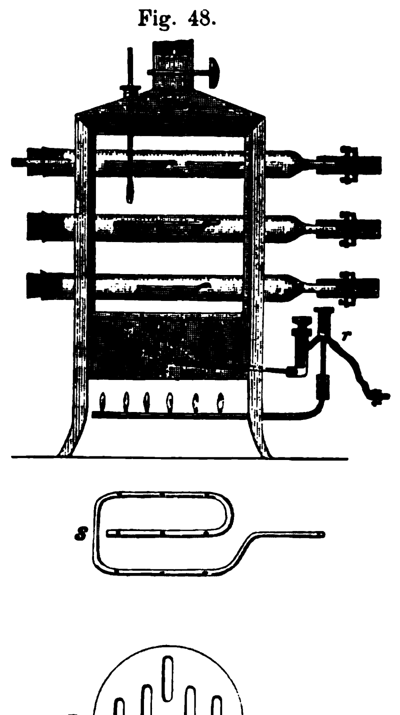


Fig. 48.



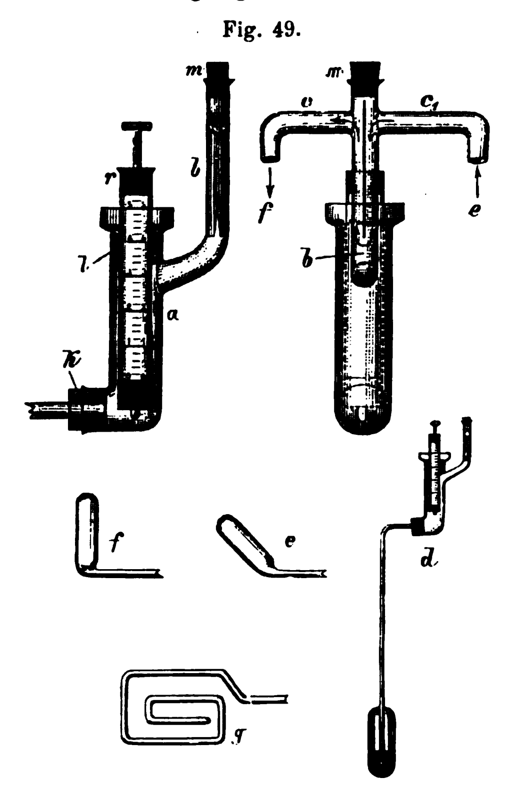
glocke mit aufgeschliffenem Deckel und drei Oeffnungen. Durch die unterste Oeffnung gehen die Enden der Heizschlange, welche aus einem gewöhnlichen dünnen kupfernen Gasleitungsrohre gefertigt ist, und von dem in D entwickelten Dampfe durchströmt wird. Die beiden seitlichen Oeffnungen dienen zum Evacuiren und eventuell zum Durchleiten trockner Luft oder anderer Gase, wobei der Gastrockenapparat Fig. 53 Verwendung finden kann. Der Apparat leistet dasselbe wie der Scheibler'sche und hat den Vortheil viel wohlfeiler und durchsichtig zu sein. In Fig. 48 ist ein heizbarer Vacuumexsiccator für kleinere Objecte dargestellt. In dem doppelwandigen, an den Längsseiten mit Glasscheiben versehenen Trockenkasten liegen 6 Glasröhren, in welche die zu trocknenden Proben

in Schiffchen eingesetzt werden können, nachdem dieselben eventuell bei Flüssigkeiten wie Wein, Bier, Milch etc. auf dem Wasserbade eingedampft worden sind, wobei man sich einer mit entsprechenden Ausschnitten versehenen Platte als Deckel für das Wasserbad bedienen kann (siehe p Fig. 48). Die Röhren können durch Verbindung mit der Luftpumpe evacuirt und mittelst der Heizeinrichtung auf eine beliebige constante Temperatur erwärmt werden. Die Heizvorrichtung besteht aus der Heizschlange s und dem Thermoregulator r. Die Heizschlangen stelle ich mir selbst aus dem erwähnten kupfernen Gasleitungsrohr auf folgende Weise her. Das Rohr wird heiss gebogen und am Ende verschlossen, die Stellen, an welchen man eine Flammenöffnung anbringen will, mit der Feile dünn gefeilt und danach mit einer mittelstarken Nähnadel vorsichtig durchbohrt. Man erhält auf diese Weise ganz gleichmässig lange, dünne Flämmchen, welche sich bei verminderter Gaszufuhr gleichmässig verkleinern. Sind die Oeffnungen über $^1/_2$ *mm* weit, wie gewöhnlich bei solchen Heizschlangen, dann verlöschen die letzten Flämmchen am Ende des Rohrs bei verminderter Gaszufuhr leicht und heizen nicht gleichmässig.

Der Thermoregulator ist nach dem Princip des altbekannten Quecksilberregulators construirt, besitzt jedoch vor den vielen bisher beschriebenen Formen desselben einige Vorzüge und Neuerungen, die ihm hoffentlich die Existenzberechtigung erwerben werden. Bei Fig. 48 ist t ein mit Luft gefülltes Glasgefäss, welches mit dem in Fig. 49 (a. d. folg. Seite) dargestellten Theile durch einen Kork verbunden ist. Dasselbe kann je nach dem Zwecke, dem der Regulator dienen soll, jede beliebige Form haben und anstatt mit Luft auch mit Quecksilber oder einer anderen Flüssigkeit gefüllt sein. Der in Fig. 49 dargestellte Theil besteht aus dem Glasrohre a, welches oben etwas erweitert und durch die Regulirvorrichtung r geschlossen ist. Seitwärts zweigt sich das stumpfwinklig aufwärts gebogene t förmige Rohr b, c, c_1 ab. Dasselbe ist oben durch einen Kork geschlossen und der Länge nach durch eine Scheidewand in zwei Theile getheilt. Die Scheidewand besteht aus einem eingekitteten Streifchen Cartonpapier und trägt unten einen scharfwinklig eingeschnittenen Schlitz. Sie lässt oben zwischen sich und Kork m einen kleinen Zwischenraum zur Speisung der Hülfsflamme. r besteht aus einer Glasröhre mit eingelegter Papierscala, an beiden Enden durch Korke geschlossen, die von dem zur feineren Einstellung dienenden Eisenstäbchen durchbohrt werden. Beim Gebrauch des Apparates verfährt man wie folgt:

Nachdem das Gefäss t bei k fest eingesetzt ist, wird dasselbe durch die Heizvorrichtung auf die höchste Temperatur gebracht, die man dem betreffenden Apparate geben will. Darauf wird die Regulirvorrichtung r aus a herausgezogen und a bis an den Kork l mit Quecksilber gefüllt und darauf r wieder durch l so tief eingesetzt, bis das Quecksilber in b eben über den Schlitz der Scheidewand gestiegen ist. Nun ist der Regulator zum Gebrauche fertig. Rohr c und c_1 werden nun einerseits mit dem Gaszuleitungsrohr und andererseits mit der Heizschlange verbunden, worauf man den Regulator in Thätigkeit setzen kann. Man hat nunmehr nur noch die den Theilstrichen auf r entsprechenden Temperaturen festzustellen und in einer kleinen Tabelle zu notiren, um den Apparat jederzeit zum Gebrauch fertig zu finden.

Fig. 49.



Die Neuerungen an dem Apparat, gegenüber früheren, sind in Kurzem folgende:

1. Die Anwendung einer Scheidewand anstatt zweier in einander geschobener Röhren. Dieselbe gestattet mittelst des Korkes m eine Regulirung der Hülfsflamme und sichert einen allmählichen und ganz exacten Abschluss der Gaszufuhr.

2. Eine von den Gasschläuchen unabhängige Regulirvorrichtung, welche sich leicht und genau einstellen lässt.

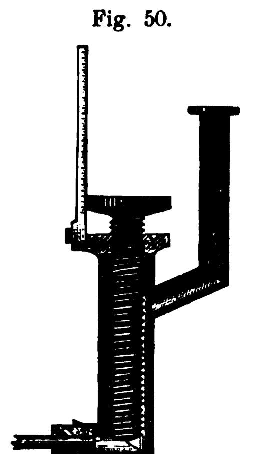
3. Die Trennung der beiden Hauptheile des Apparates in 2 gesonderte Stücke, wodurch die Anwendbarkeit ausgedehnt und erleichtert wird.

4. Die Möglichkeit den Regulator auch bei Temperaturen über dem Siedepunkt des Quecksilbers zu gebrauchen.

5. Und das ist das Haupterforderniss für eine zufriedenstellende Wirkung in grösseren Gefässen, wie Trockenkästen etc., die Anbringung des Gefässes t nicht im oberen Theile des Trockenkastens, sondern am Boden, also dicht über der Wärmequelle. Dadurch wird die Wirkung der Heizvorrichtung sehr rasch auf das Luftgefäss übertragen, wodurch in Verbindung mit dem allmählichen Abschlusse der Gaszufuhr eine beinahe continuirliche Regulirung erfolgt, und nicht eine in grossen Pausen intermittirende, wie im andern Falle. Das Quecksilber stellt sich nach zwei bis dreimaligem Schwanken so fest ein, dass das Oscilliren der Flamme mit dem Auge kaum wahrzunehmen ist. Nicht zu übersehen ist dabei, dass das Luftgefäss t, sowie auch die Heizvorrichtung (wozu ich ausschliesslich die beschriebene Heizschlange empfehlen möchte) unverrückbar fest an dem Trockenkasten befestigt sein müssen, wenn man bei gleicher Einstellung immer dieselbe Temperatur haben will. Ist diesen Bedingungen genügt, dann wird man durch den Apparat nie im Stich gelassen werden und eine Constanz im Trockenkasten bis auf $\pm$ 1° erzielen. Ich habe einen derartigen Apparat seit 3 Jahren im Gebrauch und kann ihn also als praktisch erprobt empfehlen.

Fig. 50 stellt eine Ausführung des Apparates in Metall dar und Fig. 49 d, e, f Luftgefässe verschiedener Form, worunter d eine für Wasserbäder, Oelbäder etc. geeignete.

Fig. 50.



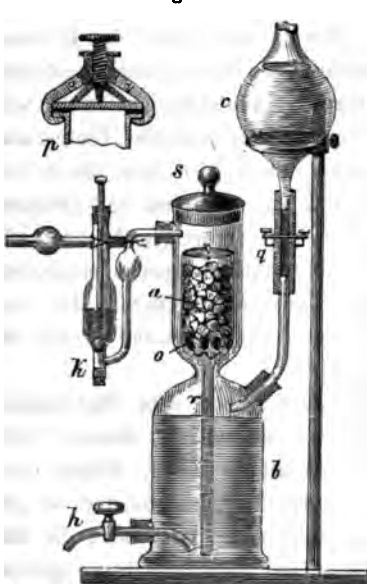
Für Temperaturen über dem Siedepunkte des Quecksilbers müssen die in diesem Falle zweckmässig aus Metall — Eisen, Nickel oder Platina — gefertigten Luftthermometer so geformt und angebracht sein, dass durch die Erhitzung der Gefässe das darin befindliche Quecksilber vollständig in den kälteren Theil des Verbindungsrohres hinausgedrängt wird. Die Gefässe dürfen dabei nicht erheblich grösser sein als das Rohr a Fig. 49, damit bei der Abkühlung des Apparates nach dem Gebrauche nicht Gas aus a in t eindringen kann.

Fig. 49 g ist ein mit Quecksilber gefülltes Eisenrohr für nicht zu hohe Temperaturen und für den Fall, dass man vom Barometerstande unabhängig sein will, was bei Anwendung von Luftgefässen natürlich nicht der Fall ist. Von der Temperatur der Aussenluft bleibt der

Apparat auch etwas abhängig, doch ist diese Einwirkung im Laboratorium verschwindend klein.

Beinahe eben so häufig als der Thermoregulator sind die Apparate zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff und anderen Gasen Gegenstand von Verbesserungsvorschlägen gewesen, — ein Beweis, dass die meisten der älteren Apparate noch verschiedene Fehler haben. Einer der grössten Fehler derselben scheint mir jedoch noch nicht genügend berücksichtigt, das ist die Schwierigkeit die Apparate ohne grössere Umstände und während des Gebrauchs frisch füllen zu können. Dieser Forderung sucht der in Fig. 51 dargestellte Apparat gerecht zu werden, und zwar durch die folgende Einrichtung. Die zur Gasentwickelung dienende feste Substanz befindet sich in dem Trichterrohre a, dessen dünnes Ende bis beinahe auf den Boden von b reicht, und welches bei o mehrere Oeffnungen besitzt, durch welche die verdünnte Säure eintreten kann.

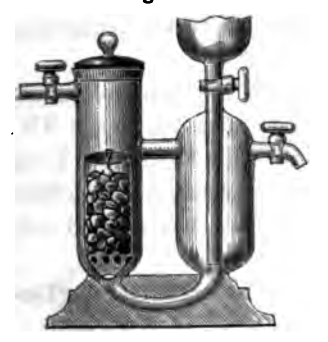
Fig. 51.



Die Salzlösung fliesst durch r auf den Boden von b, während aus b und c frische Säure durch die Oeffnungen bei o zuströmt. Ist der grösste Theil der Säure in b gesättigt, dann kann man dieselbe aus h ablassen, während in c frische Säure nachgefüllt wird. So kann man mit 200 *g* Marmor in ununterbrochenem Strome circa 40 Liter Kohlensäure entwickeln. Ist die feste Substanz auch verzehrt, dann schliesst man das Ventil der Waschflasche, öffnet den Stopfen s, hebt das Trichterrohr a heraus und setzt es frisch gefüllt wieder ein. Wenn man nun s wieder geschlossen hat und den unteren Kork k der Waschflasche so weit lüftet, dass eine ruhige Gasentwickelung stattfindet, so füllt sich a wieder mit reinem luftfreiem Gase und man kann dann, nach Befestigung des Korkes k, durch Oeffnen des Ventils der Waschflasche die Gasentwickelung respective Einleitung wieder fortsetzen. Der Vorrath des Apparates ist also in der That unerschöpflich. Ist der Apparat

ausser Thätigkeit, dann wird der Hahn q geschlossen. In Laboratorien, wo wenig mit Gasen gearbeitet wird, genügt ein solcher Apparat, da man ihn nur durch Einsetzen eines anderen Trichtergefässes direct für jede gewünschte Gasentwickelung fertig stellen kann.

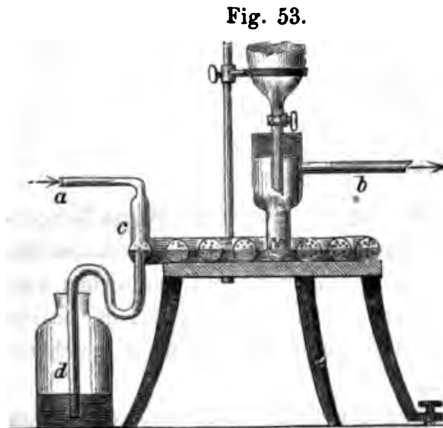
Fig. 52.

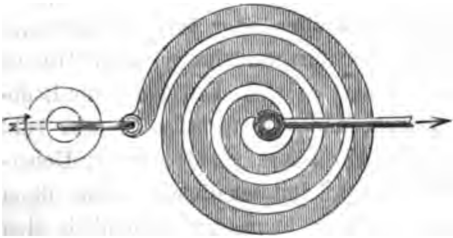


Der Stopfen s ist ein mit einem Kautschukbande umspannter Glasstopfen, statt desselben kann auch der Glasplattenverschluss p dienen.

Bei der Entwickelung von Salzsäuregas aus Salmiakstücken und concentrirter Schwefelsäure ist die entstehende Salzlösung specifisch leichter als die Schwefelsäure. Für diesen Fall ist daher eine andere Construction angezeigt. Fig. 52 zeigt einen Apparat für diesen Fall. Derselbe besteht nur aus Glas und ist aus der Zeichnung ohne Weiteres verständlich.

Fig. 53.





An die Gasentwickelung schliesst sich öfters die Aufgabe an, einen Gasstrom zu trocknen und dafür möchte ich zum Schlusse noch einen sehr wirksamen, in Fig. 53 dargestellten Apparat empfehlen. Derselbe besteht aus einer auf einem Dreifuss horizontal eingestellten Glasröhrenspirale, welche in der Richtung a, c, b von dem zu trocknenden Gase durchströmt wird, während sie zu $^1/_2$ ihres Querschnitts mit Schwefelsäure oder dergleichen gefüllt ist. Während des Gebrauchs kann man frische Säure zutropfen lassen, die dann, den Apparat langsam durchströmend, bei c nach d abfliesst. Der Ap-

parat kann auch zur Absorption eines Gases durch Wasser, z. B. zur Darstellung von Schwefelwasserstoffwasser, gebraucht werden. Er wirkt continuirlich und sehr energisch. Zur Erhöhung der Wirkung kann die Spirale mit Glasperlen gefüllt werden, es ist dies jedoch bei genügender Länge unnöthig.

Die hier beschriebenen Apparate können in zweckentsprechender Ausführung von Dr. Robert Muencke, Luisenstrasse 58, Berlin NW. bezogen werden, wobei ich bemerken möchte, dass die Figuren im Texte nach theilweise nicht ganz correcten Freihandzeichnungen ausgeführt sind und deshalb nicht durchweg für die Anfertigung maassgebend sein können.

Nymwegen, 10. Januar 1885, Chemisches Laboratorium des Verfassers.

Reagensflaschen.

Von

A. Gawalovski.

Der Umstand, dass mitunter die divergirendsten flüchtigen Reagentien, als Ammoniak, Salzsäure, Essigsäure etc. in ein und demselben Laboratoriumslocale, sehr oft auf ein und demselben Repositorium und in unmittelbarster Nachbarschaft, ihren Standort finden, bringt, insbesondere dann, wenn die Flaschenhälse durch Kappen nicht geschützt sind, Unannehmlichkeiten mit sich.

Ammoniak- und Salzsäureflaschen überziehen sich, insbesondere an der heikelsten Stelle, am Halsausgusse, mit Salmiaksublimaten und wie sonst die vielen andern Unannehmlichkeiten heissen. Aber auch Kappenflaschen sind noch nicht als das non plus ultra einer correcten Reagensflasche anzusehen. Wer viel mit Phosphorsäureermittlungen nach Pincus (Uranfällung in essigsaurer Phosphatlösung) zu thun hat, kann die Beobachtung machen, dass die Essigsäure in der Reagensflasche sehr bald ammoniakhaltig wird. Wenn nun die Essigsäure immer nur für Uebersäuerung des ammoniakalischen Phosphatpräcipitates dienen würde, dann hätte dies wohl nichts zu sagen. So aber kann der allmählich sich steigernde Ammoniakgehalt der Essigsäure ziemlich unangenehm werden, ausser man besitzt mehrere für jeden gesonderten Zweck bestimmte Essigsäureflaschen. Denkt man sich diesen Ausweg auch auf viele

andere Reagentien, als auf die Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kalilauge etc. etc., angewandt, so dürfte das Jahreserzeugniss einer Glashütte so ziemlich draufgehen, abgesehen von den zur Aufbewahrung nothwendigen Räumen; Fehlgriffe nicht eingerechnet.

Ich schlage demnach die in Fig. 54—56 versinnlichte Form für Reagensgläser vor.

A ist eine Kappenflasche ohne Stöpsel. Die Halskropfung ist bei c_1 durchbohrt; dieser Oeffnung gegenüber ist ein Auslaufstutzen D angeblasen. Die Kappe B besitzt bei E eine angeschmolzene Glasnase und im rechten Winkel zu deren Durchschnittslinie bei c_2 eine Bohrung, von derselben Dimension wie c_1. Wird die Kappe in der Stellung Fig. 54 und 55 aufgesetzt, so ist c_1, c_2 und D geschlossen. Wird die Kappe in die Stellung Fig. 56 gedreht, so ist der Ausfluss D frei, während die Luft durch die sich jetzt deckenden Oeffnungen c_1, c_2 von der entgegengesetzten Seite ungehindert eindringen kann. Die Nase E wird derart geschliffen, dass die D verschliessende Fläche behufs leichteren Abgleitens und Aufschiebens auf D bequem gleitet. Nach beendigtem Gebrauche dreht man die Kappe wieder in die Lage Fig. 54, 55 und ist dann das in der Flasche befindliche Reagens unter vollkommenem Verschlusse.

Fig. 54. Fig. 56.

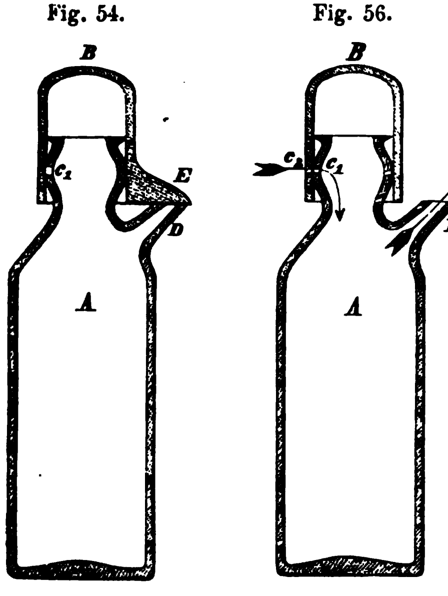
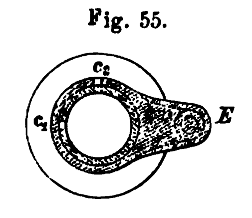


Fig. 55.



Die Vortheile dieser Neuerung sind einleuchtend: 1) Kein Eindringen flüchtiger Gegenreagentien, 2) kein Stöpsel und in Folge dessen leichteres Hantiren mit der Flasche, insbesondere ist aber auch kein Einfrieren der Stöpsel, selbst bei Laugen, möglich.

Die Herren Fischer & Röwer in Stützerbach, und Herr E. Kawalier in Neu-Sasawa, Böhmen, erklärten sich zur Anfertigung dieser durch kein Patenthonorar irgendwie in der allgemeinen Einführbarkeit gehemmten Flaschenform bereit.

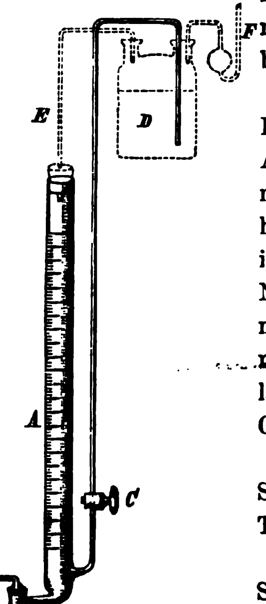
Nachfluss-Bürette für reducirbare und Gummischläuche zerstörende Titerflüssigkeiten.

Von

A. Gawalovski.

Nachdem die Glastechniker derzeit Glashähne in wahrhaft vorzüglicher Ausführung liefern, ist es ermöglicht, nebenstehende Bürette, wie solche sich mir bei Blutlaugensalztitrationen mit stark salzsaurem Zinkchlorid, oder Eisenmessungen mit Permanganat etc. vorzüglich bewährten, der Allgemeinheit zuzuführen.

Fig. 57.



Die Bürette A Fig. 57 ist nach Mohr's Princip mit verbessertem Geissler'schen Ablaufhahn versehen, und besitzt bei c ein mit Durchgangshahn sperrbares Nachflussheberrohr. Letzteres kann entweder nur frei in eine mit Ausschnittglasplatte verschlossene Nachflussflasche gesenkt werden, oder aber, mittelst Kautschuckkappen (nicht Stöpsel) mit der Flasche D verbunden. Die Luftcirculation kann in bekannter Weise durch die Glasröhren E und F hergestellt werden.

Die Kugelröhre in F wird mit einer Schutzlösung, angepasst dem Charakter der Titerflüssigkeit, beschickt.

Die Herren Fischer & Röwer in Stützerbach werden diese Bürette bereit halten.

Zur Seifenanalyse.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

A. Gawalovski.

In meiner Praxis kommt es vor, dass, in Folge rasch zu erledigender Handelsstreitigkeiten, eine thunlichste Beschleunigung der analytischen Arbeiten gewünscht wird. So zum Beispiel dieser Tage anlässlich einer Schmierseifenuntersuchung.

Bei Bestimmung der Fettsäuren, — welche ich immer in der Weise vornehme, dass ich die Seife mit Schwefelsäure zerlege, den Fettsäurekuchen nebst dem unterstehenden sauren Wasser auf ein Faltenfiltrum bringe, dort die zurückbleibenden Fettsäurekrusten kalt wasche, das Filtrat und Waschwasser mit Petroläther ausschüttele, abscheide, die Aetherschicht abdunste, die Fettsäuren am Filtrum selbst in Petroläther löse, derart filtrire und mit dem erst gewonnenen Aetherrückstand vereinige, trockne etc. — ist es unerlässlich, dass das Filtrum lufttrocken werde, bevor man es mit Petroläther auswäscht. Dies nimmt nun immerhin viele Stunden in Anspruch, da man eine forcirte Trocknung des Filtrums nicht vornehmen kann, weil sonst die Fettsäure schmelzen und dadurch weitere Unannehmlichkeiten bereiten würde.

Ich habe nun gestern versucht das nasse Filtrum, resp. die darauf liegenden Fettsäurekrusten (es lag Cocosnussöl vor) direct durch Uebergiessen mit Petroläther in Lösung und zur Filtration zu bringen.

Ersteres gelang selbstredend, dagegen lief die ätherische Lösung äusserst langsam — etwa alle Minuten 1 Tropfen — ab.

Ich versuchte nun, das Wasser, welches von dem Filtrum aufgesaugt war, durch Aufgiessen von etwas absolutem Alkohol zu verdrängen.

Kaum hatte ich 1—2 *cc* des Alkohols aufgegossen, so lief die Petroläther-Fettsäurelösung sofort in förmlichem Strahle ab, und war die Filtration binnen $^1/_2$ Stunde beendigt.

Meines Wissens ist dieses Umstandes noch nirgends erwähnt, und doch ist selber für Fälle wie der vorliegende nicht ohne Werth.

Brünn, 2. Dezember 1884.

Ueber die alkalische Reaction des Glases.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Prof. Dr. V. **Wartha.**

Im vierten Heft des Jahrganges **23** dieser Zeitschrift, pag. 518, macht Herr E. Bohlig auf die stark alkalische Reaction einer in seine Hände gelangten Glassorte aufmerksam, die er erhielt, nachdem 100 *cc* Wasser in den erwähnten Glaskölbchen zum Kochen erhitzt und mit Zehntel-Säure titrirt wurden. Aus dem gleichen Grunde empfahl ich in meiner Arbeit »Ueber eine einfache Methode zur Bestimmung der temporären Härte des Wassers*)« die Anwendung einer Silber- oder versilberten Argentanschale. Bei dieser Gelegenheit liess ich einige Versuche über verschiedene Substanzen durch meinen Schüler Herrn A. Prittner in der Weise ausführen, dass 1 *g* der Substanz höchst fein gepulvert mit 100 *cc* destillirtem Wasser in einer Silberschale während 10—15 Minuten gekocht und das erhaltene Filtrat mit Zehntelsäure titrirt wurde.

Es wurden nun folgende Resultate erhalten und zwar berechnet auf Procente von Na_2O.

Orthoklas	0,17	%	Na_2O
Glas einer böhmischen Verbrennungsröhre	0.56	»	»
Glas eines Kolbens einer deutschen Fabrik	0,69	»	»
Glas einer Champagnerflasche	1,7	»	»
Natrolith	1,32	»	»
Glas einer Weinflasche (ungarisches Fabrikat)	2,22	»	»
Glassorte, die bei Druck vom Wasser angegriffen wird	3,7	»	»
Bleiglas	3,8	»	»
Leicht springendes Glas	4,8	»	»
Glasröhre, die beim Schmelzen runzelig wird	6,1	»	»
Glasröhre, die beim Erhitzen trübe und undurchsichtig wird	14,35	»	»
Festes Wasserglas	26.97	»	»

Wichtig ist es jene Glassorten auf die erwähnte Weise zu prüfen, in welchen feine Weinsorten aufbewahrt werden sollen.

Budapest, den 6. December 1884.

*) Berichte d. d. chem. Gesellsch. zu Berlin **13**, 1195 [1880].

Ueber die Verwendung von Kalkwasser als Sperrflüssigkeit in Zinkgasometern.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Julius Löwe.

Mit Bezug auf die im 24. Jahrgange dieser Zeitschrift, Heft I Seite 84 gebrachte Notiz von U. Kreusler gegen die Verwendung von Kalkwasser, respective Kalkmilch, als Sperrflüssigkeit im Zinkgasometer erlaube ich mir zu bemerken, dass ich nicht Kalkmilch, sondern Kalkwasser in Vorschlag brachte und zu diesem Zwecke gelöschte Kalkstücke in dichte Leinwand eingeschlagen zum Einhängen empfohlen habe. Die Anwendung von Kalkmilch zu fraglichem Zwecke ist allerdings nicht anzurathen und hat ausserdem noch den weiteren Nachtheil, dass sie den Hahn der Abflussröhre leicht verstopft. Bei Benutzung von Kalkwasser habe ich seit mehrjährigem Gebrauche keinen merkbar störenden Einfluss auf das Zink des Gasometers wahrnehmen können.

Zur qualitativen Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Emil Berglund.

Hinsichtlich der von mir angegebenen und in dieser Zeitschrift **23**, 537 mitgetheilten Methode, Zinn, Antimon und Arsen qualitativ zu scheiden, erlaube ich mir folgende Ergänzungen und Erklärungen zu geben.

1) Das durch Erhitzung von Nitrat erhaltene Kupferoxyd ist ohne Zweifel für vorliegenden Zweck passend. Ich will nur bemerken, dass Kupfer nicht selten arsenhaltig ist und dass es darum sicherer sein kann, das aus Kupfersulfat durch Fällung mit Natriumcarbonat und schwaches Glühen erhaltene Kupferoxyd anzuwenden.

2) Die Schwefelmetalle müssen vor der Behandlung mit Natriumsulfid vollständig ausgewaschen werden, am besten unter Anwendung von heissem Wasser.

3) Nachdem die Schwefelmetalle in der eben nöthigen Menge Natriumsulfid gelöst sind, ist es zweckmässig, ein wenig Natriumhydrat zuzusetzen, um das Antimon sicher in der Lösung zu behalten.

4) Die Beschreibung der Abscheidung des Arsens ist im Originalaufsatze unerklärlicher Weise ziemlich irreleitend geworden.

Die eigentliche Meinung ist folgende:

Nach Zusatz von Salmiak wird ein wenig Ammoniak hinzugegeben, die Mischung wird erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. — Hatte sich beim Zusatz von Salmiak kein Niederschlag (von Zinn) gebildet, so wird nur unbedeutend Schwefelwasserstoff eingeleitet. — Enthält die Flüssigkeit aber einen durch Salmiak verursachten Zinnniederschlag, so wird Schwefelwasserstoff eingeleitet bis der Niederschlag in Lösung gegangen ist.

Gothenburg, den 24. Januar 1885.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Ueber Indicatoren bei der Alkalimetrie und Acidimetrie sind in der letzten Zeit eine ganze Reihe von Abhandlungen erschienen, welche die gegenseitigen Vorzüge der einzelnen Indicatoren und ihre Anwendbarkeit unter verschiedenen Umständen kritisch behandeln. Vor allem sind die Arbeiten von Robert T. Thomson*) zu nennen, die sich auf Lackmus, Methyl-Orange, Phenacetolin, Phenolphtaleïn und Rosolsäure erstrecken und auf die ich hier etwas ausführlicher eingehen muss.

Die Indicatoren wurden in Lösungen von solcher Concentration angewandt, dass die Intensität der Färbung bei dem kritischen Uebergang von sauer in alkalisch oder umgekehrt, möglichst gleich gross war.

Es wurden bei allen Versuchen 0,5 *cc* des Indicators zugesetzt und

---

*) Drei Abhandlungen eingesandt als Separatabdrücke aus den Verhandl. der Philosophical society of Glasgow 1883.

jedesmal eine solche Flüssigkeitsmenge angewandt, dass, wenn der Endpunkt erreicht war, das Volumen 100 *cc* betrug.

1. Empfindlichkeit der Indicatoren in Abwesenheit fremder Stoffe. Dieselbe wurde ermittelt, indem 100 *cc* destillirtes Wasser mit 0,5 *cc* Indicatorlösung versetzt wurden und dann $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure respective $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zugefügt wurde, bis eben die Farbenänderung vollendet war.

Die Lackmuslösung enthielt 20 *g* Trockensubstanz im Liter. Die in eben beschriebener Weise ermittelte Menge von Säure oder Lauge, die zum Farbenumschlag nöthig ist, betrug 0,5 *cc* $^1/_{10}$ Normalflüssigkeit respective 0,05 *cc* oder circa 1 Tropfen Normallösung.

Die Lösung von Methylorange*) enthielt 0,15 *g* in 1 *l* Wasser gelöst. In angegebener Weise auf ihre Empfindlichkeit geprüft, verbrauchten 0,5 *cc* der Lösung 0,5 *cc* $^1/_{10}$ Normalsäure, um von gelb in roth überzugehen.

Das Phenacetolin**), von dem 2 *g* im Liter gelöst waren, brauchte, um aus schwach bräunlich in dunkelroth überzugehen, für 0,5 *cc* der Indicatorlösung 0,1 *cc* einer $^1/_{10}$ Normalsodalösung.

Das Phenolphtaleïn***) wurde in einer Lösung von 50 procentigem Alkohol angewandt, die 0,5 *g* im Liter enthielt. 0,5 *cc* derselben brauchten 0,1 *cc* $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, um aus farblos in roth überzugehen.

Die Rosolsäurelösung enthielt 2 *g* in 1 *l* 50 procentigen Alkohols. 0,5 *cc* derselben erforderten 0,1 *cc* $^1/_{10}$ Normalalkali, um aus blassgelb in roth umgewandelt zu werden.

2. Anwendung der Indicatoren zur Bestimmung von Natron bei Gegenwart kleiner Mengen von kohlensaurem Natron. Es wurden zu diesen Versuchen je 50 *cc* Normalnatronlauge, die also 1,55 *g* Natron enthielten, verwandt. Darin waren 0,024 *g* des Natrons an Kohlensäure gebunden, was durch Fällung mit Chlorbaryum und Titriren der abfiltrirten Flüssigkeit ermittelt wurde.

Bei Anwendung von Lackmus wurden genau 50 *cc* Normalschwefelsäure zur Neutralisation verbraucht, natürlich unter Austreiben der Kohlensäure durch Kochen.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 341 und **21**, 571, dort unter dem Namen Poirier's Orange III aufgeführt (Dimethylanilin-diazobenzolsulfosaures Ammon).

) Vergl. diese Zeitschrift **21, 100 und namentlich 557.

***) Vergl. diese Zeitschrift **16**, 332.

Als ein besonderer Vorzug des Methylorange wurde von jeher hervorgehoben, dass man auch bei Gegenwart von Kohlensäure in der Kälte mit demselben einen scharfen Endpunkt erhielte. Thomson fand, dass die Empfindlichkeit unter den beschriebenen Bedingungen deutlich abgenommen hatte. So ging bei 49,95 *cc* Schwefelsäure die blassgelbe Farbe in eine merklich rothe über, bei 50 *cc* trat ein entschiedener Umschlag in Roth ein, das jedoch erst bei 50,15 *cc* zu voller Intensität entwickelt war. Es waren also unter diesen Umständen 0,2 *cc* Normalschwefelsäure zur Erreichung des völligen Umschlages erforderlich, während ohne den Einfluss fremder Körper 0,05 *cc* genügt hätten. Diese Schwächung der Empfindlichkeit rührt, wie sich unten zeigen wird, von dem Einfluss des entstehenden Natronsalzes und nicht von der freien Kohlensäure her. Der Verfasser empfiehlt den Moment als Endpunkt anzunehmen, in dem eben ein entschiedener Farbenumschlag eintritt, da alsdann auch der Säureverbrauch genau mit dem bei Anwendung von Lackmus nöthigen Säurequantum stimmt.

Das Phenacetolin wurde zuerst von Degener und dann von Lunge zur Titrirung von Aetznatron und kohlensaurem Natron in ein und derselben Lösung empfohlen. Thomson verbrauchte bei 2 Versuchen 49,1 respective 49,2 *cc* Normalsäure um die ganz schwach gelbe Flüssigkeit schwach roth zu färben, so dass die Farbe mindestens mehrere Minuten andauerte (wenn noch etwas Hydrat da ist, tritt sie auch ein, verschwindet aber sehr rasch wieder). Bei weiterem Zusatz von Säure wurde zunächst die Farbe dunkler roth und ging dann durch rothgelb in rein goldgelb über.*) Dieser Umschlag trat in beiden Fällen bei einem Gesammtverbrauch an Säure von 50 *cc* ein. Zur Titrirung des Carbonates waren demnach 0,9 respective 0,8 *cc* erforderlich. Es ergeben diese Titrirungen 1,523 und 1,526 *g* Natronhydrat und 0,027 und 0,024 *g* kohlensaures Natron, während die unter Anwendung der Chlorbaryummethode gefundenen Werthe 1,526 und 0,024 *g* sind.

Zur Titrirung kleiner Mengen von Natronhydrat neben viel Carbonat ist jedoch das Phenacetolin nicht geeignet. Thomson versetzte eine Lösung, die 2,65 *g* kohlensaures Natron neben 0,04 *g* Aetznatron in 100 *cc* enthielt, mit Phenacetolin. Die sogleich auftretende dunkelrothe Farbe war auch nach einer Stunde unverändert, so dass das vorhandene Aetznatron sich überhaupt nicht zu erkennen gab.

---

*) Auskochen der frei gemachten Kohlensäure erhöht die Schärfe des Farbenüberganges.

Die Anwendbarkeit des Phenolphtaleïns zur Bestimmung von Aetznatron und kohlensaurem Natron neben einander beruht, wie Warder*) zuerst gezeigt hat, darauf, dass wohl die einfach kohlensauren Salze, aber nicht die doppelt kohlensauren, eine Rothfärbung hervorbringen. Es wird also die Flüssigkeit (wenn aller Kohlensäureverlust vermieden wird) dann farblos, wenn alles Aetznatron und die Hälfte des kohlensauren Natrons neutralisirt ist. Bei Thomson's Versuchen trat dies nach 49,6 *cc* ein. Beim Kochen tritt die rothe Farbe wieder auf und es wurden nun noch 0,4 *cc* verbraucht; da diese nur die Hälfte des kohlensauren Natrons angeben, so erhält man für die ganze Menge 0,8 *cc* und für das Aetznatron 49,2 *cc*, was mit den Resultaten der Chlorbaryummethode und mit den durch Phenacetolin erhaltenen ausgezeichnet stimmt.

Der Endpunkt, bei dem nur doppelt kohlensaures Salz vorhanden ist, wird um so weniger scharf, je mehr Carbonat im Ganzen vorhanden ist, so dass auch dieser Indicator nicht geeignet ist, um kleine Aetznatronmengen neben viel kohlensaurem Natron zu finden.

Bezüglich der Rosolsäure führt der Verfasser nur an, dass sie, wenn man heiss titrirt, um die Kohlensäure, welche die rothe Farbe auch in gelb verwandelt, auszutreiben, die Gesammtalkalinität mit grosser Schärfe und Genauigkeit finden lässt.

3. In Betreff der Bestimmung von Aetzkali neben kleinen Mengen von kohlensaurem Kali gilt genau dasselbe wie bei dem Natron.

4. Die Bestimmung des freien Ammoniaks lässt sich, wie Thomson's Versuche ergaben, mit Lackmus, Methylorange und Phenacetolin**) mit vollkommen befriedigender Schärfe ausführen, indem bei allen drei Indicatoren genau 32,4 *cc* Normalschwefelsäure, entsprechend 0,550 *g* Ammoniak, verbraucht wurden um eine Ammoniakmenge zu neutralisiren, die mit Salzsäure eingedampft, getrocknet und gewogen eine Salmiakmenge ergab, aus welcher sich 0,547 *g* Ammoniak berechnen.

Bei der Anwendung der Rosolsäure fand der Verfasser voll-

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 102.

**) Phenacetolin wird durch Ammoniak nicht schwach gelblich gefärbt, wie durch Aetzkali oder Aetznatron, sondern dunkelroth wie durch Carbonate. Demnach kann man bei Gegenwart von Ammon die Aetzalkalien und kohlensauren Alkalien nicht mit Hülfe dieses Indicators neben einander bestimmen.

kommen befriedigende Werthe, gibt jedoch an, dass in Folge der Einwirkung des entstandenen Salzes, wenn der Endpunkt noch nicht ganz erreicht ist, die rothe Farbe blasser zu werden beginnt; erst wenn dieselbe ganz verschwindet, ist das Ammon ganz neutralisirt. Thomson ist daher der Meinung, dass die Rosolsäure ganz mit Unrecht für besonders geeignet zu Ammoniakbestimmungen empfohlen worden sei, da selbst Lackmus einen erheblich schärferen Uebergang der Farbe ergibt.

Phenolphtaleïn ist ganz ungeeignet zur Titrirung von Ammoniak, da bei Anwendung der eben erwähnten Ammoniaklösung schon nach Zusatz von 25 *cc* Normalsäure die Rothfärbung anfing blasser zu werden und bei 31,4—31,5 *cc* vollkommen verschwand. Es würde dies einer Ammoniakmenge von 0,533—0,535 *g* entsprechen, also um 3 % des vorhandenen Ammoniaks zu wenig ergeben. Diese Ungenauigkeit des Endpunktes wird, wie Thomson angibt, durch die Einwirkung des gebildeten Ammonsalzes auf den Indicator hervorgerufen.

Im Anschluss hieran bespricht Thomson die von Richter*) vorgeschlagene Benutzung des sauren chromsauren Kalis als Titersubstanz für Kali, Natron und Ammon unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator. Er kam durch seine Versuche zu dem Schluss, dass sich bei Natron- und Kalilauge sehr scharfe Resultate erhalten lassen, wenn man in der Nähe des Endpunktes nach jedem Zusatz von Bichromatlösung einige Minuten wartet, da nach seinen Erfahrungen der Ausgleich nicht so momentan ist, wie bei freien Säuren. Er gebrauchte zu 50 *cc* $^{1}/_{10}$ Normalnatronlauge einmal 50 und einmal 50,1 *cc* $^{1}/_{10}$ Normalbichromatlösung.

Beim Ammoniak dagegen konnte Thomson durchaus nicht zu befriedigenden Resultaten gelangen, indem er bei Anwendung von 50 *cc* $^{1}/_{10}$ Normalammoniaklösung schon nach Zusatz von 45,7 respective 46 *cc* der $^{1}/_{10}$ Normalbichromatlösung eine rein gelbe Farbe erhielt.**)

5. Die Bestimmung von Alkalien, die in Form von Carbonaten und Bicarbonaten vorhanden sind, ist, wie sich aus

*) Diese Zeitschrift **21**, 205.

**) Thomson glaubt daher, dass Richter das Verhalten des Ammoniaks nur als analog mit dem der fixen Alkalien angenommen und nicht direct geprüft habe. Ebenso ist auch das unten zu besprechende Verhalten des Phenolphtaleïns zu den Phosphaten der fixen Alkalien nicht, wie von manchen Autoren angenommen zu werden scheint, dasselbe wie zu den Ammonphosphaten. Thomson warnt deshalb ausdrücklich vor solchen reinen Analogieschlüssen.

dem Bisherigen ergibt, bei dem Methylorange ohne weiteres, bei den anderen Indicatoren nur in der Art möglich, dass man einen Säureüberschuss zusetzt, die Kohlensäure auskocht und dann mit Alkali zurücktitrirt.

6. Die Bestimmung des Kalk- und Barythydrats neben kohlensauren Salzen dieser Basen, sowie der Carbonate dieser Basen. Die Gesammtkalk- und Barytmenge kann mit Lackmus und Rosolsäure unter Auskochen der frei werdenden Kohlensäure und mit Methylorange in der Kälte genau bestimmt werden, indem man Normalsäure bis zur bleibend sauren Reaction zufügt.

Mit Phenacetolin erhält man, sobald eben alles Kalk- oder Barythydrat neutralisirt ist, den Uebergang aus schwach gelblich in sattroth, wenn auch das Carbonat ganz zersetzt ist, den Uebergang in goldgelb, wie bei den Alkalien. (Vergl. auch die oben citirten Angaben Degener's und Lunge's.) Thomson macht darauf aufmerksam, dass die Erkennung des Punktes, wo eben das Hydrat neutralisirt ist, eine gewisse Uebung erfordert, da man sonst keine ganz übereinstimmenden Werthe erhält.

Gegen Phenolphtaleïn zeigt sich Kalk- und Barythydrat alkalisch, ebenso frisch gefällter kohlensaurer Kalk, dagegen ist kohlensaurer Baryt (namentlich nach dem Kochen) und kohlensaurer Kalk nach dem Kochen, sowie doppeltkohlensaurer Kalk neutral gegen diesen Indicator.

Man erhält daher, wenn man Kalkhydrat neben frisch gefälltem Carbonat hat und langsam und sehr vorsichtig Säure zusetzt, den Farbenumschlag aus roth in farblos, wenn man alles Hydrat und die Hälfte des vorhandenen Carbonates neutralisirt hat. (Die Lösung ist nun nahezu klar.) Beim Kochen fällt der noch nicht zersetzte kohlensaure Kalk nieder, ohne dass die Rothfärbung wiederkehrt. Setzt man Säure im Ueberschuss zu, kocht und titrirt zurück, so erhält man in dem Gesammtsäureverbrauch den Gesammtkalk.

Leichter noch kann man das Kalk- und Barythydrat für sich neben Carbonat bestimmen, wenn man die mit Phenolphtaleïnlösung versetzte Flüssigkeit zum Kochen erhitzt*) und Säure zusetzt, bis eben die rothe Farbe verschwindet. Um das Carbonat auch zu finden, übersättigt man mit Säure, kocht und titrirt zurück.

---

*) Bei Baryt ist dies nicht unbedingt nöthig, aber jedenfalls auch zu empfehlen.

Auf dieses Verhalten des kohlensauren Kalks und Baryts lässt sich auch eine einfache Methode gründen, um diese Basen, wenn sie an eine starke Säure gebunden vorhanden sind, durch Titration zu bestimmen. Man versetzt zu diesem Zwecke die Lösung mit Phenolphtaleïn, neutralisirt, falls sie sauer ist, genau mit Natronlauge, und titrirt nun mit kohlensaurem Natron bis die Rothfärbung nicht mehr verschwindet, wenn man die Flüssigkeit einige Minuten lang kocht.

Bei Gegenwart von Magnesiasalzen ist die Bestimmung des Kalks und Baryts in dieser Weise nicht ausführbar, weil dann sofort eine Rothfärbung eintritt, die auch bei längerem Kochen nicht verschwindet.

7. Die Bestimmung der als Hydrat oder Carbonat vorhandenen Magnesia kann mit allen Indicatoren so ausgeführt werden, dass man mit titrirter Schwefelsäure übersättigt, kocht bis alles gelöst ist und zurücktitrirt. Die als Bicarbonat gelöste Magnesia kann in der Kälte unter Anwendung von Methylorange titrirt werden.

Eine Bestimmung des Hydrates neben dem Carbonat mit Phenacetolin oder Phenolphtaleïn ist wegen der Schwerlöslichkeit des Magnesiahydrates in Wasser und stark verdünnten Säuren nicht möglich.

Thomson bespricht im Anschluss hieran die Hehner'sche Methode zur Härtebestimmung des Wassers,*) bestätigt ihre Brauchbarkeit und macht auf den Fall aufmerksam, dass neben den alkalischen Erden auch kohlensaures Natron vorhanden ist; in diesem Falle verbraucht man nämlich, nachdem man das Wasser mit kohlensaurem Natron versetzt, eingedampft und den Rückstand mit destillirtem Wasser gekocht hat, beim Titriren des Filtrates nicht weniger, sondern mehr Säure, als dem zugesetzten kohlensauren Natron entspricht. Dieses Plus, entsprechend dem in dem Wasser bereits vorhandenen kohlensauren Natron, muss von der Gesammtalkalinität abgezogen werden, und erst aus dem dann verbleibenden Reste kann die vorübergehende Härte, die in diesem Falle auch die Gesammthärte ist, berechnet werden.

8. Der Einfluss der Sulfate, Nitrate und Chloride der Alkalien, des Baryts, Kalks und der Magnesia macht sich natürlich, soweit er überhaupt besteht, auch bei der Titrirung von freien Alkalien, alkalischen Erden oder Säuren geltend, indem sich diese Salze dabei ja bilden. Thomson studirte den Einfluss solcher Mengen

*) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 120.

der betreffenden Salze der Alkalien, dass sie 1,55 *g* Natron, 2,355 *g* Kali oder 0,85 *g* Ammoniak entsprochen haben würden.

Lackmus und Phenacetolin zeigten einen genau so scharfen Endpunkt, als wenn die Salze nicht zugegen gewesen wären.

Methylorange braucht bei Gegenwart von destillirtem Wasser nur 0,05 *cc* Normalsäure zur Entwicklung der dunkelrothen Farbe, während bei Anwesenheit der genannten Salze etwa 0,2 *cc* dazu nöthig waren. Bei Zusatz von 0,05 *cc* ist jedoch (wie oben erwähnt) bereits ein ganz deutlicher Farbenumschlag zu bemerken.

Bei Rosolsäure und Phenolphtaleïn üben die Salze der fixen Alkalien keinen, die Ammonsalze dagegen, wie bereits erwähnt, einen störenden, namentlich bei Phenolphtaleïn nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Empfindlichkeit des Umschlages der Färbung aus.

Bei den Salzen der alkalischen Erden bemerkte Thomson nur bei dem Methylorange eine geringe Einwirkung in demselben Sinne, wie sie die Alkalisalze ausüben.

9. Den Einfluss der schwefligsauren Alkalien studirte Thomson mit einer nur noch etwas Sulfat enthaltenden Lösung von schwefligsaurem Natron, die in 50 *cc* 3,15 *g* dieses letzteren Salzes (entsprechend 1,55 *g* Natron) enthielt.

Bei der Anwendung von Lackmus blieb die Lösung bis zum Zusatz von 12 *cc* Normalschwefelsäure blau und ging dann nach und nach durch violett in roth über. Die Endreaction war nicht scharf und wurde durch Vergleichung mit einer eben so viel Lackmus enthaltenden Lösung ermittelt; sie trat ein, nachdem 24,9 *cc* zugesetzt waren, entsprechend 0,771 *g* Natron, also fast genau der Hälfte des als Sulfit vorhandenen. Beim Kochen wurde der Farbstoff zerstört.

Bei Methylorange und Phenacetolin wurden 25,1 *cc* verbraucht (entsprechend 0,778 *g* Natron), also fast ganz eben so viel wie bei Lackmus. Der Uebergang der Farben ist bei Methylorange ganz scharf, bei Phenacetolin dagegen sehr allmählich.

Bei Rosolsäure und Phenolphtaleïn ist das Verhalten der schwefligsauren Salze ein ganz anderes, indem schon bei 0,2 *cc* Normalsäure der Farbenumschlag eintritt, wenn man in der Kälte titrirt. Erhitzt man zum Sieden, so wird zur Erreichung des Endpunktes etwas mehr Normalsäure (4—5 *cc*) gebraucht, titrirt man aber nach dem Abkühlen zurück, so erhält man wieder den alten Werth 0,2 *cc* Normalsäure. Selbstverständlich darf kein sehr grosser Säureüberschuss zuge-

setzt worden sein, weil sonst beim Kochen die schweflige Säure ausgetrieben wird. *)

10. Zu schwefligsaurem Kalk und schwefligsaurer Magnesia verhalten sich die Indicatoren wie zu den schwefligsauren Alkalien, auch hinsichtlich der Schärfe des Ueberganges, der nur bei Methylorange, Rosolsäure und Phenolphtaleïn deutlich ist. (Phenolphtaleïn gibt auch beim Kochen mit neutralem schwefligsaurem Kalk keine Rothfärbung.) Auf diese Verschiedenheit im Verhalten zu Methylorange einerseits und Rosolsäure oder Phenolphtaleïn andererseits kann man eine Methode zur Bestimmung der in einer Lösung vorhandenen Gesammtmenge von schwefliger Säure gründen.

Man setzt zu diesem Zwecke Methylorange zu und dann, wenn sauer, Natronlauge, wenn alkalisch, Salzsäure, bis eben der Neutralitätspunkt erreicht und demnach alle schweflige Säure als saures Salz vorhanden ist. Nun fügt man Rosolsäure oder Phenolphtaleïn zu und titrirt mit Natronlauge bis roth.

Die Gegenwart von Salzsäure und Schwefelsäure stören natürlich nicht, dagegen darf Phosphorsäure und Kohlensäure nicht zugegen sein. Da man letztere nicht auskochen kann, muss auch die zum Titriren verwandte Natronlauge durch genaues Ausfällen mit Chlorbaryum, davon befreit sein.

11. Das unterschwefligsaure Natron verhält sich allen genannten Indicatoren gegenüber vollkommen neutral.

12. Die Einwirkung des Schwefelnatriums auf die verschiedenen Indicatoren ist bei Lackmus und Phenacetolin derart, dass man, wenn jedesmal der Schwefelwasserstoff ausgekocht wird, das Schwefelnatrium genau mit Säure titriren kann. So brauchte Thomson zur Neutralisation von 0,284 *g* Schwefelnatrium 7,2 *cc* Normalschwefelsäure, entsprechend 0,280 *g*.

Methylorange gibt auch in der Kälte eben so scharfe Resultate.

Rosolsäure und noch mehr Phenolphtaleïn bewirken Rothfärbung der Schwefelnatriumlösung, die in der Kälte beim Zusatz von Säure in dem Augenblick verschwindet, wo eben die Hälfte des Schwefelnatriums zersetzt ist und sich lauter Schwefelwasserstoff-Schwefel-

*) Dass Phenolphtaleïn zur Titrirung von schwefligsaurem Ammon unbrauchbar ist, bedarf eigentlich kaum der Erwähnung.

natrium gebildet hat. Kocht man, so entweicht Schwefelwasserstoff, die rothe Farbe tritt wieder auf und der Gesammtsäureverbrauch ist ebenso wie bei der Anwendung der 3 ersten Indicatoren. Schwefelkalium und Schwefelammonium zeigen dasselbe Verhalten (natürlich gilt für Phenolphtaleïn das schon beim Ammoniak Gesagte auch hier).

13. Zu den Phosphaten der Alkalien verhalten sich Lackmus, Phenacetolin, Rosolsäure und Methylorange so, dass der Farbenumschlag aus alkalisch in neutral erfolgt, wenn eben das zweifachsaure orthophosphorsaure Salz gebildet ist. Der Endpunkt ist jedoch nur bei Methylorange scharf erkennbar, bei den drei erstgenannten ausserordentlich allmählich. Dabei ist noch zu bemerken, dass Phenacetolin bei dem Punkte des Ueberganges aus dem normalen (ganz gesättigten) Phosphat in das einfachsaure einen Farbenumschlag aus blassgelb in tiefroth und bei dem oben erwähnten Uebergang in das zweifachsaure Phosphat aus roth in goldgelb zeigt.

Das Phenolphtaleïn zeigt einen deutlichen Endpunkt sehr nahezu beim Uebergang des ganz gesättigten Phosphates in das einfachsaure und zwar tritt der Umschlag der Farbe in der Kälte viel genauer bei diesem Punkte ein.*) In der Wärme muss immer noch etwas mehr Säure zugefügt werden, die jedoch nach dem Erkalten zurücktitrirt werden kann.

Auf das Verhalten der phosphorsauren Alkalien zu Methylorange einerseits und Phenolphtaleïn andererseits (Lackmus etc. sind zu ungenau) lässt sich nun eine Methode gründen, die Phosphorsäure, wenn sie frei, oder an ein fixes Alkali gebunden vorliegt, titrimetrisch zu bestimmen. Man bringt zu der Lösung, die etwa 5—10 *g* eines phosphorsauren Alkalis entsprechen soll, Methylorange und setzt Normalschwefelsäure zu, bis eben eine schwache Röthung eintritt (oder, wenn freie Phosphorsäure vorliegt, Natronlauge, bis derselbe Punkt erreicht ist). Die Mengen der Schwefelsäure oder Natronlauge zu messen ist nicht nöthig. Hierauf kocht man etwas, um vorhandene Kohlensäure auszutreiben, lässt abkühlen, fügt Phenolphtaleïn zu und titrirt mit Normalalkalilauge, bis das zweifachsaure Phosphat in das einfachsaure Phosphat übergegangen ist.**) 1 *cc* entspricht hierbei

---

*) Siehe oben bei der schwefligen Säure; ausserdem auch beim Ammoniak p. 226 Anmerkung.

**) Für die geringe Alkalinität des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons gegen Phenolphtaleïn kann man ein für allemal eine Correctur bestimmen, resp.

0,098 *g* Phosphorsäurehydrat oder 0,071 *g* Phosphorsäureanhydrid. Die Methode ist ausführbar auch in Gegenwart von Sulfaten, Nitraten, Chloriden und Carbonaten der Alkalien. Bei Gegenwart von schwefliger Säure dagegen würde man (s. oben) zu hohe Resultate erhalten. In diesem Falle muss man die Sulfite zuerst durch Wasserstoffsuperoxyd, von welchem ein Ueberschuss nichts schadet, zu Sulfaten oxydiren.

14. Die Phosphate des Kalkes sind mit Ausnahme des zweifachsauren Salzes in Wasser nicht löslich. Dieses ist dem Methylorange gegenüber neutral, den anderen Indicatoren gegenüber sauer. Der Neutralitätspunkt für diese, der sich am besten mit Phenolphtaleïn erkennen lässt, tritt ein, wenn zu einer saueren Lösung so viel Natronlauge gesetzt wird, dass aller phosphorsaure Kalk eben ausgefällt ist.

Eine Titrirung der Phosphorsäure in Superphosphaten lässt sich aber (auch wenn man von Kohlensäure freie Natronlauge anwendet) in analoger Weise wie bei den Alkaliphosphaten nicht ausführen, weil sich bei Gegenwart anderer Kalksalze basisch phosphorsaurer Kalk niederschlägt und die Säure so zu hoch gefunden wird.

Der Verfasser bespricht im Anschluss hieran noch die von Mollenda*) vorgeschlagene Methode, bei der man die saure Lösung bis zur Bildung des sauren Salzes abstumpft, was man am Entstehen des ersten schwachen Niederschlages (nach Thomson noch besser mit Methylorange) erkennt, und dann den Kalk mit oxalsaurem Natron fällt. Hierbei kann leicht etwas phosphorsaurer Kalk mit niederfallen. Im Filtrate wird nun das zweifachsaure phosphorsaure Natron, wie oben angegeben, mit Hülfe von Phenolphtaleïn und Natronlauge titrirt. Um genaue Resultate zu erhalten, muss man die geringe Alkalinität des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons gegen Phenolphtaleïn berücksichtigen, da man sonst zu niedrige Werthe erhält. Die Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde verursachen ganz andere Resultate, so dass die Methode, wie Thomson sagt, nur unter geeigneten Bedingungen einen der Wahrheit annähernd entsprechenden Werth liefert.

15. Kieselsaures Natron kann unter Anwendung von Lackmus, Methylorange, Phenacetolin und Rosolsäure genau bestimmt werden, bei den ersten beiden ist der Uebergang ganz scharf, beim Phenace-

---

man muss eigentlich die Natronlauge direct auf zweifachsaures phosphorsaures Natron stellen; doch zeigen des Verfassers Resultate, dass dieser Fehler eventuell nur klein ist.

*) Diese Zeitschrift 22, 155.

tolin weniger und bei der Rosolsäure ist er nur beim Kochen ganz scharf.

Phenolphtaleïn gab den Endpunkt bei Lösungen, die mit den anderen Indicatoren 15 *cc* Normalsäure verbrauchten, in der Kälte nach Zusatz von 12,7, beim Kochen nach Zusatz von 13,5 *cc*, lieferte also keine richtigen Resultate.

16. Zur Feststellung des Einflusses der Thonerde auf den Endpunkt wurden je 50 *cc* einer Lösung, die 0,775 *g* Natron und 0,103 *g* Thonerde in diesem Volumen enthielt, mit Normalschwefelsäure titrirt.

Bei Lackmus und Rosolsäure wurden statt 25 *cc* 25,25 *cc* gebraucht, die Endreaction war nicht sehr scharf.

Bei Phenacetolin wurden 25,05, bei Phenolphtaleïn 25,00 *cc* gebraucht, die niederfallende Thonerde vermindert die Schärfe des Endpunktes nur wenig.

Bei Methylorange war nach Zusatz von 25 *cc* alle Thonerde gefällt. Sie löste sich bei weiterem Säurezusatz auf, indem die erst aufgetretene Rothfärbung wieder verschwand. Erst nachdem im Ganzen 30,7 *cc* verbraucht waren, trat dauernde Rothfärbung ein. Die 5,7 *cc* würden 0,097 *g* Thonerde entsprechen. Man titrirt also bei Anwendung von Methylorange die vorhandene Thonerde fast gänzlich mit.

17. Salpetrigsaures Kali und Natron verhalten sich gegen Lackmus, Rosolsäure, Phenacetolin und Phenolphtaleïn ganz neutral, dagegen verhindern sie die Rothfärbung des Methyloranges durch freie Säure, selbst wenn diese im Ueberschuss vorhanden ist, oder wenn sie dieselbe auch anfänglich nicht verhindern, so bewirken sie doch, dass sie nach kurzem Stehen verschwindet.

18. Zur Bestimmung des Natrons im Borax, sowie des Kalks, der Magnesia, des Kalis und Ammons in ihren borsauren Salzen ist Methylorange entschieden der beste der Indicatoren, weil sich nur bei ihm der Endpunkt scharf erkennen lässt, die Borsäure übt keinerlei saure Reaction gegen diesen Indicator aus.

Mit Lackmus, Phenacetolin und Rosolsäure lassen sich zwar richtige Werthe erhalten, doch sind die Farbenübergänge ganz allmählich.

Phenolphtaleïn ist sowohl in der Kälte, als auch beim Sieden unbrauchbar, da es viel zu niedrige Zahlen liefert.

Da die Borate von Kalk und Magnesia in Wasser unlöslich sind,

so muss man, um in diesen die Basen zu bestimmen, in überschüssiger titrirter Salzsäure in der Hitze lösen, erkalten lassen und nach Zusatz von Methylorange zurücktitriren.

19. Die Bestimmung freier Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure kann natürlich bei Anwendung aller genannten Indicatoren mit grosser Schärfe ausgeführt werden. Zur Neutralisation kann bei Methylorange kohlensaures Alkali verwandt werden. Bei der Benutzung von Phenacetolin soll die Lauge etwas kohlensaures Salz enthalten, so dass beim Neutralitätspunkt die dunkelrothe Farbe auftritt.

20. Bei der Titrirung der Oxalsäure wurden je 20 *cc* Normaloxalsäurelösung mit Normalnatronlauge neutralisirt. Es wurden gebraucht bei Lackmus, Rosolsäure und Phenolphtaleïn genau 20 *cc*, die Endreaction war so scharf wie bei Mineralsäuren.

Bei Methylorange begann die rothe Farbe schon nach 12 *cc* zu verblassen und war nach 18 *cc* ganz verschwunden, dieser Indicator ist also ganz ungeeignet für diesen Zweck.

Bei Phenacetolin trat nach Zusatz von 19,8 *cc* eine schwach röthliche Färbung auf, die auch, nachdem 20 *cc* zugefügt waren, noch nicht ganz intensiv war, so dass sich auch dieser Indicator zur Titrirung der Oxalsäure weniger eignet.

21. Ueber die Titrirung der Essigsäure stellte Thomson Proben an, bei denen er eine Lösung von 3,502 % Essigsäurehydrat (aus dem specifischen Gewichte nach Oudemann's Tabellen ermittelt) anwandte.

50 *cc* dieser Lösung verbrauchten bei Anwendung von Lackmus 29,15 *cc* Normalalkali, entsprechend 1,749 *g* Essigsäurehydrat, doch war der Uebergang allmählich, und der Endpunkt konnte nur durch Vergleichung mit einer blauen Lackmuslösung gleicher Stärke gefunden werden. Bei Anwendung von Lackmuspapier ergab sich genau dieselbe Zahl.

Methylorange ist ganz ungeeignet, da nur 3,5 *cc* Alkali verbraucht wurden, um bei 50 *cc* der obigen Essigsäure die Endreaction hervorzurufen.

Phenacetolin und Rosolsäure sind beide nicht geeignet zur Essigsäuretitrirung, da die Uebergänge nicht bestimmt sind, und da das neutrale essigsaure Natron der Rosolsäure gegenüber schwach alkalisch wirkt.

Phenolphtaleïn dagegen ist entschieden der beste Indicator für diesen Zweck. Bei seiner Anwendung wurden unter den angegebenen Bedingungen 29,2 *cc* (entsprechend 1,752 *g* Essigsäurehydrat) verbraucht, was mit dem Verbrauch an Alkali bei Lackmus fast absolut stimmt. Der Farbenübergang ist jedoch ganz eben so scharf als bei Mineralsäuren und tritt selbst bei sehr grosser Verdünnung ein, was für die Titrirung dunkel gefärbten Essigs von Wichtigkeit ist.

22. Bei der Titrirung der Weinsteinsäure erhielt Thomson mit Lackmus, Rosolsäure und Phenolphtaleïn genaue Werthe, der Endpunkt ist bei Lackmus nicht ganz scharf, bei Phenolphtaleïn ist er unzweifelhaft am besten zu erkennen.

Methylorange gibt viel und Phenacetolin wenigstens etwas zu niedrige Werthe.

23. Zur Titrirung von Citronensäure ist nach Thomson's Versuchen vor allem das Phenolphtaleïn geeignet, indem es einen scharfen Uebergang der Farbe zeigt, wenn eben alle freie Citronensäure abgestumpft ist, Methylorange gibt viel zu niedrige Werthe und auch gegen Phenacetolin und Rosolsäure ist das neutrale citronensaure Natron ziemlich, gegen Lackmus ein wenig alkalisch. Letzterer Indicator liess z. B. statt 1,28 *g* wirklich vorhandener und auch mit Phenolphtaleïn gefundener Citronensäure 1,2608 *g* finden. Will man daher Lackmus anwenden, so muss man, um genaue Werthe zu erhalten, die Natronlauge auf Citronensäure direct stellen, was wegen der Verunreinigungen derselben häufig nicht leicht ist.

Mit Rücksicht auf diese ausführliche Arbeit Thomson's kann ich auf zwei Abhandlungen von H. Beckurts über Phenolphtaleïn*) und Phenacetolin**) hier nur verweisen, weil dieselben nur eine Bestätigung der Angaben Thomson's enthalten.

Auch auf zwei Arbeiten von G. Lunge***) über das Verhalten der Indicatoren zu schwefligsauren Salzen kann ich nur aufmerksam machen und daraus nur hervorheben, dass der allmähliche Uebergang bei Lackmus und Phenacetolin daher kommt, dass das saure Salz bei Lackmus die rothe, bei Phenacetolin die gelbe Farbe hervorruft und dass erst das ganz gesättigte Salz Lackmus rein blau, Phenacetolin rein roth färbt, dazwischen liegen Mischfarben.

---

*) Pharm. Centralhalle [N. F.] **4**, 333.

) Pharm. Centralhalle [N. F.] **4, 334.

***) Chemikerzeitung **6**, 1249 und Dingler's polyt. Journ. **250**, 530; vom Verfasser eingesandt.

Eine Arbeit von F. A. Flückiger*) über das Phenolphtaleïn behandelt die Empfindlichkeit dieses Indicators (10 *cc* einer Lösung, die 1 Theil Phenolphtaleïn in 3 Millionen Theilen Flüssigkeit enthielt, wurden durch einige Tropfen Zehntel-Normalnatronlauge deutlich roth gefärbt) und die vorübergehende Wirkung des Ammoniaks auf den Indicator, indem eine schwach ammoniakalische Lösung, wenn das Ammon abdunstet, ihre anfänglich rothe Farbe verliert, ebenso auch eine stärkere Ammonlösung durch Kochen.

In noch viel höherem Maasse tritt dies ein, wenn man Phenolphtaleïnpapier in eine ammoniakalische Lösung bringt, da es sich dadurch anfangs röthet, an der Luft aber wieder farblos wird (im Gegensatz zu fixen Alkalien). Umgekehrt wird eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, die gegen Lackmus alkalisch reagirt, anfangs durch Phenolphtaleïn gar nicht gefärbt. Beim Stehen an der Luft aber tritt Rothfärbung ein.

Flückiger führt sodann an, dass eine geröthete Phenolphtaleïnlösung durch eine Anzahl gegen Lackmus nur ganz schwach oder kaum merklich saurer Körper entfärbt wird, so z. B. Borsäure, arsenige Säure, doppeltchromsaures Kali und selbst arabisches Gummi. Die gegen Lackmus sauren Neutralsalze der Schwermetalle entfärben geröthetes Phenolphtaleïn ebenfalls.

Schliesslich macht der Verfasser noch darauf aufmerksam, dass die sämmtlichen Salze des Ammons, sowie auch der Alkaloide auf das Phenolphtaleïn wie freie Säure wirken.

Die festen Alkaloide üben an und für sich keine Wirkung, weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung. Bei Coniin beobachtete Flückiger eine starke, bei Nicotin eine schwache Röthung, hebt aber die Möglichkeit, dass Ammon vorhanden sein könne, hervor.

B. S. Proctor**) hat Studien über das Methylorange als Indicator, namentlich auch zum Nachweis freier Säure neben solchen Salzen, die gegen Lackmus sauer reagiren, angestellt. Er gibt an, dass der Farbstoff, welcher durch minimale Mengen freier Mineralsäuren aus gelb in roth übergeht, gegen Oxalsäure wenig, gegen Essigsäure noch weniger empfindlich ist und durch Kohlensäure gar nicht verändert wird. Neutraler Eisenvitriol verändert die Farbe nicht, eine Spur freier Schwefelsäure bewirkt sofort Rothfärbung. Ebenso verhält sich der Indicator gegen Zinkvitriol. Alaun wirkt ebenfalls nicht auf das Methylorange

*) Archiv der Pharmacie [3. R.] 22, 605; vom Verfasser eingesandt.

**) New Remedies 11, 338.

ein. Eine Spur freier Schwefelsäure ruft die Rothfärbung hervor; beim Uebersättigen mit Ammon wird die Farbe der gleichzeitig getrübten Flüssigkeit wieder gelb. Fügt man nun wieder Schwefelsäure zu, so tritt anfangs die rothe Farbe wieder auf, verschwindet aber nach einiger Zeit wieder, indem sich ein Theil des suspendirten Thonerdeniederschlages auflöst; erst wenn alle Thonerde in Lösung ist, tritt bleibende Färbung ein.

Nicht so gut gelingt der Nachweis freier Säure neben Eisenchlorid, da hierbei keine hinreichend scharfen Uebergänge zu beobachten sind.

Quecksilberchlorid verursacht einen Stich in's Röthliche, der bei Zusatz von Chlorammonium wieder verschwindet.

Chlorcalcium bewirkt keine Farbenänderung. Superphosphat verursacht nur dann eine Färbung, wenn es mehr Phosphorsäure enthält als zur Bildung von löslichem phosphorsaurem Kalk erforderlich ist. Doppeltkohlensaurer Kalk ändert natürlich die Farbe des Methylorange an sich nicht, dagegen verschwindet die durch ein Minimum freier Schwefelsäure hervorgerufene Röthung sofort, so dass man hierin ein gutes Mittel hat, zu erkennen, ob ein Wasser vorübergehende Härte besitzt, resp. ob es gelöste Carbonate enthält.

Weinstein verursacht eine röthliche Färbung, welche auch durch Zusatz kleinerer Mengen von Kali oder Weinsteinsäure nicht wesentlich verändert wird, sogar durch Zusatz von Salzsäure wird, wie der Verfasser glaubt, erst dann eine wesentliche Veränderung veranlasst, wenn freie Salzsäure in der Lösung bleibt.

Schweflige Säure bringt auch in kleinen Quantitäten sofort Rothfärbung hervor und wirkt auch im Ueberschuss nicht bleichend.

Arsenige Säure, Borsäure und Blausäure bewirken keine Veränderung.

Freie Weinsteinsäure*) und Citronensäure sollen auch in geringen Mengen die Rothfärbung hervorrufen. Essigsäure von der Stärke, welche die englische Pharmakopöe verlangt, ruft die Färbung hervor, während sie in der Verdünnung, die der Essig meist hat, ohne Wirkung bleibt.

Zum Schluss will ich aus einer vorläufigen Mittheilung von J. Wieland**) über verschiedene Indicatoren, welche er bezüglich ihrer Empfindlichkeit verglichen hat, nur die Resultate angeben, da der Autor eine ausführliche Originalmittheilung in dieser Zeitschrift in Aussicht gestellt hat.

*) Vergl. jedoch das Verhalten des Weinsteins.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 16, 1989.

Name	Uebergang bei Titrirung von Alkali mit Säure	Empfindlichkeit gegen Säure	Empfindlichkeit gegen Alkali
I. Gegen Kohlensäure unempfindlich.			
Aethylorange	orange in rosa	0,3—0,5	—
Methylorange	gelb in orange	0,3—0,5	—
	gelb in rosa	0,8—1,0	—
Phenacetolin	braunroth in gelbgrün	0,3	0,3 Na_2CO_3
Alizarinsulfosaures Natron	bei KOH von roth in orange bei Na_2CO_3 von roth in gelb	0,1	0,6
Cochenille	blauroth in gelbroth	—	0,3
Tropäolin 00	gelb in orange	wenig empfindlich	
Fluoresceïn	verliert die Fluorescenz		
II. Gegen Kohlensäure empfindlich.			
Nitrophenol	gelb in farblos	—	0,5
Phenolphtaleïn	blau in farblos	—	1,5—2,0
Flavescin	gelb in farblos	—	0,5—1,0
Alizarin	blauroth in gelb	0,3	—
Lackmus nach Kretzschmar	blau in gelbroth	0,5	—
Pararosolsäure	roth in gelb	—	0,6
Eupittonsäure	blau in braunroth	—	0,9
Rosolsäure*)	blauroth in roth	—	0,6

Die zusammengeklammerten Indicatoren stehen sich in Bezug auf Schärfe des Uebergangs nahe; die Empfindlichkeitsangaben bedeuten die Anzahl von Cubikcentimetern $^1/_{100}$ Normal-Alkali oder -Säure, welche zur Erzielung des Uebergangs in etwa 50 *cc* Flüssigkeit nöthig sind.

*) Die unter dem Namen Rosolsäure in der oben besprochenen Abhandlung von Thomson aufgeführte Substanz ist [illegible] Verbindung.

Eine Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes solcher Flüssigkeiten, die nur unter hohem Druck existiren können, hat A. Blümcke*), angegeben. Ich kann auf dieselbe hier nur hinweisen.

Ueber eine beim Polarisiren beobachtete störende Erscheinung machen Schmidt und Hänsch**) Mittheilung.

Wenn man die im Polarisationsapparate befindliche gefüllte Beobachtungsröhre um ihre Axe dreht, so findet man zuweilen, dass die Drehung sich ändert. Diese Erscheinung kann nach den Angaben der Verfasser folgende Ursachen haben:

1) Inhomogenität,
2) Unreinheit des Rohres,
3) unvollkommene Planparallelität der Deckgläser,
4) unparallele Begrenzung der Röhre,
5) eigene Polarisation der Deckgläser.

Welcher von diesen Umständen die Erscheinung hervorruft, kann man nun an folgenden Merkmalen erkennen:

Die unter 1 und 2 genannten Ursachen können erkannt werden durch einmaliges scharfes Einstellen des Beobachtungsfernrohres und nochmaliges Beobachten nach einiger Zeit. Hat sich die Concentration der im Gesichtsfelde befindlichen Lösung inzwischen durch Strömung geändert, so steht das Fernrohr nicht mehr scharf ein.

Die unter 3 und 4 aufgeführten Mängel der Planparallelität der Deckgläser oder Rohrenden geben sich durch ein sogenanntes Schleudern des Gesichtsfeldes beim Drehen des Rohres um seine Längsaxe zu erkennen. Die Polarisation des Deckglases selbst lässt sich daran entdecken, dass man bei keiner Stellung eine richtige Einstellung erhält, respective dass auch, wenn das Rohr gar keine drehende Substanz enthält, die beiden Gesichtshälften bei Soleil-Ventzke'schen oder Halbschattenapparaten auch bei der Nullstellung nicht gleichmässig erscheinen.

Ein neues polarisirendes Prisma beschreibt E. Bertrand***). Ich kann hier auf dasselbe nur hinweisen.

Einige neue Laboratoriumsapparate. Julius Schober hat einen kleinen sogenannten Schiessofen †) construirt, der zum Erhitzen zuge-

*) Annalen der Physik und Chemie [N. F.] **23**, 404.

) Zeitschrift für Instrumentenkunde **4, 348.

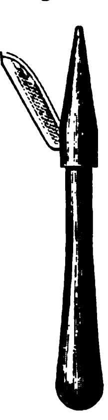
***) Comptes rendus **99**, 538.

†) Repertorium der analyt. Chemie **4**, 35.

schmolzener Röhren bei Vorversuchen dienen soll und ganz den entsprechenden grösseren Apparaten nachgebildet ist.

Zum Schärfen der Korkbohrer*) empfiehlt derselbe Verfasser die in Fig. 58 veranschaulichte Vorrichtung, die aus einem Conus mit einem Schlitz besteht, in welchen die um einen Stift drehbare Messerklinge hineingedrückt werden kann, so dass das Instrument zum Schärfen der verschiedenen Caliber verwendbar ist. Nach den Erfahrungen, die ich mit dem Instrumentchen bis jetzt gemacht habe, scheint es mir sehr zweckentsprechend zu sein. (W. F.)

Fig. 58.



Als sehr geeignetes Material zur Herstellung von Korkbohrern bezeichnet Schober englischen Gussstahl**), da derselbe viel härter ist als Messing und deshalb die Bohrer viel schärfer gemacht werden können und besser schneiden. Leider sind dieselben in chemischen Laboratorien allzu sehr der Gefahr des Rostens ausgesetzt.

Eine doppeltwirkende Gaswaschflasche hat F. Allihn***) angegeben. Dieselbe ist in Fig. 59 abgebildet. Sie besteht aus dem inneren cylindrischen Waschgefässe, welches an das Zuleitungsrohr angeschmolzen ist, und der eigentlichen Waschflasche. Um den Apparat in Thätigkeit zu setzen, füllt man die Flasche zu etwa $^3/_4$ mit der Waschflüssigkeit und setzt den eingeschliffenen, hohlen Stopfen auf, in welchen das Zuleitungsrohr mit dem daran befindlichen inneren Waschgefässe und das Ableitungsrohr eingeschmolzen sind. Durch eine leichte Neigung der Flasche erreicht man, dass die Flüssigkeit auch in das innere Gefäss tritt, welches dieselbe bis zu dem in der oberen Hälfte angebrachten Löcherkranze erfüllt. Das Zuleitungsrohr ist an seinem unteren Ende offen, hat aber einige Millimeter höher 2 Reihen feiner Oeffnungen, durch welche das Gas in kleine Bläschen zertheilt, in das innere Waschgefäss eintritt. Nachdem es durch die hier befindliche Waschflüssigkeit ge-

Fig. 59.



*) Repertorium der analyt. Chemie 4, 36.

**) Briefliche Mittheilung.

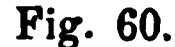
***) Dingler's polytechnisches Journal 254, 118; vom Verfasser eingesandt.

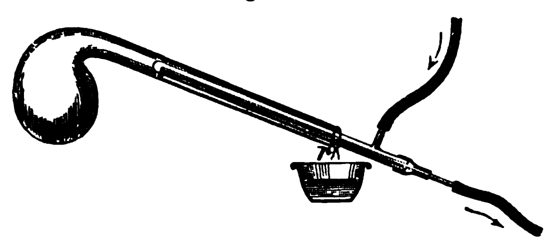
zogen ist, gelangt das Gas durch die kreisförmig angeordneten Löcher desselben, abermals in eine grosse Anzahl kleiner Bläschen zertheilt, in das Hauptgefäss und wird hier zum zweiten Male gewaschen. Auf diese Weise wird eine sehr vollständige Waschung erzielt. Die Flasche ist für den Laboratoriumsgebrauch bestimmt und ist namentlich zum Waschen starker Gasströme zu empfehlen.

Auch J. Walter*) beschreibt Gaswasch-, respective -Trockenapparate. Dieselben bestehen aus Woulfe'schen Flaschen, in welche mit Glasperlen, Glas-, Porzellan- oder Cokesstückchen gefüllte Röhren eingesetzt sind, und zwar in der Art, dass das Gas durch die zum Waschen oder Trocknen bestimmte Flüssigkeit hindurch streicht und dann einen Theil derselben in das Perlenrohr mitreisst. In dieses ist nun ein Trichterrohr eingesetzt, welches dafür sorgt, dass die in zu grosser Menge mitgerissene Flüssigkeit wieder zurückfliessen kann.

Hinsichtlich der Einzelheiten der Einrichtung muss ich auf die mit Abbildungen versehene Originalabhandlung verweisen.

An demselben Orte bespricht Walter die Anwendung von Kühlröhren, die in ihrer Einrichtung genau mit denen übereinstimmen, welche auch von Kreusler angegeben und bereits in dieser Zeitschrift **24**, 80 besprochen sind.**) Die Art, wie der Verfasser sie zum Destilliren benutzt, ist aus Fig. 60 ersichtlich. In derselben bedeutet p eine Schlinge


Fig. 60.



aus Platindraht, die an der Stelle um die Kühlröhre geschlungen wird, an welcher die Flüssigkeit abtropfen soll.

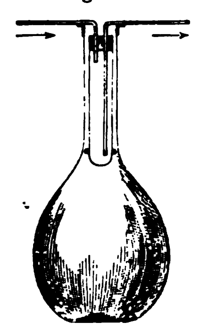
Will man das Rohr als Rückflusskühler benutzen, so kann man ganz dieselbe Zusammenstellung beibehalten und muss nur den Hals der Retorte aufwärts richten. — Eine in vieler Hinsicht sehr bequeme und

*) Dingler's polytechnisches Journal **251**, 367.

**) Die Veröffentlichung von Walter ist vor der von Kreusler erschienen, was letzterer ausdrücklich hervorhebt.

leicht herzustellende Rückflusskühlvorrichtung zeigt Fig. 61. Das aus einem Reagensgläschen hergestellte Kühlrohr hängt an den seitlichen Stücken des Ab- und Zuflussrohres und empfiehlt sich namentlich dann, wenn man von Zeit zu Zeit etwas in den Kolben zu bringen hat, z. B. beim Oxydiren mit Chromsäure in Eisessiglösung. Besonders aber sind diese Kühler da anzuempfehlen, wo Kork- oder Kautschukverbindungen zu vermeiden sind.

Fig. 61.



Schliesslich empfiehlt Walter seine Kühlröhren namentlich auch bei der Anwendung der Zulkowsky'schen Filtrirvorrichtung*) auf siedende Flüssigkeiten. Ohne Abkühlung lassen diese sich nämlich nicht filtriren, da das Filtrat sich bei dem verminderten Druck sogleich in Dampf verwandelt, während es doch als Flüssigkeit in der Saugröhre aufsteigen soll. Walter schiebt nun durch die etwas weite Saugröhre sein Kühlrohr bis in den Filtrircylinder und kühlt dadurch die Flüssigkeit so weit ab, dass sie sich filtriren lässt, was bei der Anwendung siedend heisser Flüssigkeit auf der Aussenseite ganz besonders rasch und gut geht. Für diesen Zweck müssen die Kühlröhren sehr gut gekühlt sein, damit sie nicht springen.

Auf einen Apparat zur volumetrischen Bestimmung grösserer Kohlensäuremengen, den Robert Muencke**) beschreibt, kann ich hier nur hinweisen, da er im Princip nicht von den bereits bekannten Calcimetern, Azotometern etc. abweicht.

Ein Doppelaspirator, den Robert Muencke***) angibt, unterscheidet sich von den früheren Constructionen des Verfassers dadurch, dass der eine Zapfen, um welchen sich der Aspirator beim Umwechseln der beiden Gefässe dreht, hohl ist und mit seinem Lager zusammen einen derartigen Hahn bildet, dass das jedesmal oben befindliche Gefäss mit einem Rohre communicirt, welches nach dem Gefässe hinführt, aus dem die Luft ausgesaugt werden soll. Das jeweilig untere Gefäss steht dann mit der Atmosphäre in Verbindung. Es wird also jedes Verstellen von Hähnen vermieden und man hat nur immer von Zeit zu Zeit das leere Gefäss nach unten zu drehen.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **18**, 459.

) Repertorium der analyt. Chemie **4, 36.

***) Repertorium der analyt. Chemie **4**, 35.

Zur Herstellung von arsenfreiem Schwefelwasserstoff empfehlen E. Divers und Tetsukichi Shimidzu*) einen Strom gewöhnlichen Schwefelwasserstoffs (aus Schwefeleisen und Salzsäure entwickelt) in Wasser zu leiten, in welchem Magnesia suspendirt ist. Es bildet sich dann unter Auflösung der Magnesia Schwefelwasserstoff-Schwefelmagnesium. Unterbricht man das Einleiten ehe alle Magnesia gelöst ist, und erwärmt die Lösung dann auf 60—65°, so entweicht unter Ausscheidung von Magnesia Schwefelwasserstoff in einem gleichmässigen Strom und völlig frei von Wasserstoff und Arsenwasserstoff. Lässt man wieder abkühlen und leitet wieder Schwefelwasserstoff ein, so löst sich die erst niedergefallene Magnesia wieder auf und die Lösung gibt beim erneuten Erwärmen wieder reines Schwefelwasserstoffgas.

Zur Herstellung der Magnesiamixtur empfiehlt G. Loges**) das Doppelsalz Chlormagnesium-Chlorammonium anzuwenden, weil es viel leichter gestattet, eine Lösung von bestimmtem Magnesiumgehalt herzustellen, als das hygroskopische Chlormagnesium, denn es bildet luftbeständige Krystalle von der Zusammensetzung $MgCl_2$, $NH_4Cl + 6$ aq.

Zur Herstellung der Magnesiamixtur von der gebräuchlichen Stärke würden aufzulösen sein 70 *g* des Doppelsalzes und 55 *g* Chlorammonium in 1 *l* einer 2,5 procentigen Ammonflüssigkeit.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen. Alex. Classen***) hat eine Reihe von Trennungsmethoden veröffentlicht, ferner allgemeine Bemerkungen bezüglich der Stromerzeugung und der Apparate, welche bei dem elektrolytischen Arbeiten erforderlich sind.

Zur Elektrolyse werden entweder galvanische Elemente (Bunsen-, Meidinger-, auch Leclanché- oder Daniell'sche Elemente) oder

*) Chem. News **50**, 233.

) Chemiker-Zeitung **8, 1743.

***) Ber. d. deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **17**, 2467; vom Verfasser eingesandt.

auch thermoelektrische Säulen empfohlen. Die Elemente von Meidinger u. s. w., welche längere Zeit hindurch constante Ströme liefern, sind nur in einzelnen Fällen, so z. B. zur Fällung von Kupfer, Wismuth und Cadmium anwendbar, da, auch bei Vereinigung einer grösseren Anzahl derselben, die Stromstärke zu gering ist, um die quantitative Ausscheidung der meisten Metalle aus den Lösungen der oxalsauren Doppelsalze zu bewirken. Diese Elemente können überhaupt entbehrt oder ersetzt werden durch das Bunsen'sche Element, wenn man zur Erzeugung schwächerer Ströme, so zur Bestimmung von Kupfer u. s. w. zwei Bunsen'sche Elemente nebeneinander, also gleichnamige Pole verbindet, so dass dieselben ein grosses Element ausmachen. Diese Combination wendet man zur Bestimmung der genannten Metalle an, welche Neigung haben, sich bei rascher Reduction schwammig auszuscheiden.

Was die thermoelektrischen Säulen anbelangt, so sind diese Apparate wenig zu empfehlen, da die Stromstärke für viele Bestimmungen und Trennungen nicht ausreicht, auch die Säulen bei längerem Gebrauch den Dienst versagen und dann schwer oder gar nicht zu repariren sind. Classen hat daher schon seit längerer Zeit eine kleine Siemens'sche magnet-elektrische Maschine in Gebrauch genommen, welche mit einer Vorrichtung versehen ist, um beliebig starke Ströme zu erzeugen. Auf der Achse des Inductors der Maschine ist eine Riemenscheibe angebracht, welche mit einer zweiten Scheibe auf einem Vorgelege correspondirt. Das Vorgelege trägt eine Riemenscheibe mit 5 Stufen von 30, 25, 20, 15 und 10 *cm* Durchmesser und correspondirt mit einem zweiten Vorgelege, sowie Stufenriemenscheiben von gleicher Construction. Das Vorgelege ist mit 2 Wechselscheiben (feste und lose Scheibe zum Ausrücken) versehen und steht mit der Haupttransmission in Verbindung. Je nachdem man also die Stufenscheiben wechselt, wird auch die Tourenzahl der magnet-elektrischen Maschine verändert. Die beobachtete Geschwindigkeit der Maschine beträgt bei dieser Anordnung 700, 500, 300, 200 und 100 Umdrehungen in einer Minute. Um die Stromstärke noch mehr reguliren zu können, hat Classen einen Stromregulator mit Widerstandsspiralen und 6 Contacten (= 0,01, 0,02, 0,06 1,45 und 3 Ohm) eingeschaltet, so dass die Maschine zu allen Bestimmungen und Trennungen benutzt werden kann.

Die Wirkung dieses Rheostaten geht aus folgenden Daten hervor:

Grösste	Geschwindigkeit	der	Maschine	mit	0	Ohm	Widerstand	7,46	Ampère.*)
«	«	«	«	«	3	«	«	2,20	«
Zweite	«	«	«	«	0	«	«	4,62	«
«	«	«	«	«	3	«	«	1,30	«
Dritte	«	«	«	«	0	«	«	1,95	«
«	«	«	«	«	3	«	«	0,57	«
Vierte	«	«	«	«	0	«	«	0,54	«
«	«	«	«	«	3	«	«	0,09	«
Fünfte	«	«	«	«	0	«	«	0,28	«
«	«	«	«	«	3	«	«	0,02	«

An Stelle der beiden für negative und positive Elektrode bestimmten Messingstative wendet der Verfasser jetzt ein einziges Stativ an,**) welches mit einem Ring für die Platinschale und mit einem zur Aufnahme der positiven Elektrode bestimmten, isolirten Arm versehen ist. Als negative Elektrode benutzt Classen nach wie vor eine dünn ausgeschlagene Platinschale, circa 35—37 *g* schwer, von 9 *cm* Durchmesser, 4,2 *cm* Tiefe und etwa 225 *cc* Inhalt. Die von dem Verfasser früher benutzten, mit Platin ausgelegten Nickelschalen haben sich nicht bewährt. Platintiegel an Stelle der Schalen anzuwenden, ist nur in den Fällen statthaft, wo es sich um Ausfällung weniger Milligramme irgend eines Metalls handelt, da die Entfernung der beiden Elektroden nicht genügend ist, um eine compacte Ausscheidung eines Metalls zu ermöglichen. Es ist selbstverständlich, dass die als negative Elektrode dienende Platinschale vor Aufnahme der zu elektrolysirenden Flüssigkeit tadellos gereinigt und entfettet werden muss, da im anderen Fall das sich ausscheidende Metall unmöglich fest haften kann. Schalen, welche im Laufe der Zeit auf der Innenseite rauh geworden, verkratzt oder verbogen sind, können ebenfalls nicht zur Elektrolyse verwandt werden. Mehrere Metalle scheiden sich in gehämmerten Schalen weniger gut ab, wie in glatten, auf der Drehbank polirten. Wendet man z. B. gehämmerte Schalen zur Ausscheidung von Zink aus dem oxalsauren Doppelsalz an, so resultirt, nach dem Auflösen des Metalls in Säure, stets ein grauer Anflug (wahrscheinlich eine Legirung von Zink mit Platin), welcher selbst durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali schwer entfernt werden kann und weitere Ausscheidungen von Metallen in der

*) 1 Ampère = 10,436 *cc* Knallgas in einer Minute.

) Vergl. A. Riche, diese Zeitschrift **21, 116.

Schale erschwert. Aus letzterem Grunde ist demnach zu empfehlen, tadellos glatt polirte und vor allem gut gereinigte Schalen zur Elektrolyse anzuwenden und dieselben ausschliesslich zu dem gedachten Zwecke zu reserviren.

Zur Bestimmung von Kupfer*) und Cadmium.**)

Beide Metalle lassen sich, wie Alex. Classen und M. A. von Reis***) bereits früher mittheilten, durch Elektrolyse der oxalsauren Ammondoppelsalze bestimmen. Wendet man hierzu den Strom von zwei Bunsen'schen Elementen an, so scheiden sich die Metalle nicht compact genug aus, um mit Genauigkeit bestimmt werden zu können. Die Bestimmung gelingt indess leicht und genau, wenn man 2 Bunsen'sche Elemente neben einander verbindet, so dass dieselben wie ein grosses Element wirken.

Zu diesen Bestimmungen speciell ist es vortheilhafter, zur Füllung der Elemente die verdünnte Schwefelsäure durch eine 15 procentige Chlorammoniumlösung zu ersetzen, weil dann der Strom constanter bleibt. Zur Ausscheidung von circa 0,15 *g* Kupfer oder Cadmium sind 10—12 Stunden erforderlich. Bezüglich der Erkennung der Endreaction bei der Elektrolyse des Kupfersalzes sei noch bemerkt, dass das Verhalten gegen Ammoniak bei Gegenwart von Oxalsäure nicht empfindlich genug und besser eine frisch bereitete Lösung von Ferrocyankalium anzuwenden ist.

Die von dem Verfasser mitgetheilten, nach diesem Verfahren ausgeführten Bestimmungen von Kupfer und Cadmium sind überaus zufriedenstellend.

Die Thatsache, dass das Kupfer durch schwache Ströme quantitativ aus einer mit überschüssigem oxalsaurem Ammon versetzten Lösung ausgeschieden wird, lässt sich zur Trennung von denjenigen Metallen benutzen, welche nur durch stärkere Ströme reducirt werden. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde das Kupfer stets durch zwei neben einander verbundene Bunsen'sche Elemente in der Kälte ausgeschieden und der Strom nach 10—12 Stunden unterbrochen.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **3**, 334; **7**, 253; **8**, 23; **11**, 1; **14**, 350; **15**, 297 u. 336; **19**, 14; **21**, 118 u. 255; **23**, 67.

) Vergl. diese Zeitschrift **15, 303; **18**, 104, 263 u. 590; **19**, 16; **20**, 417; **21**, 256 u. 259.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14**, 1627. — Diese Zeitschrift **21**, 255.

Trennung des Kupfers von Eisen, Nickel, Kobalt, Chromoxyd, Thonerde, Magnesia und Phosphorsäure.

Man versetzt die Lösung mit einer Lösung von oxalsaurem Ammon im Ueberschuss und elektrolysirt wie oben angegeben.

Enthält die vom Kupfer befreite Lösung Eisen, Nickel oder Kobalt, so kann man diese bestimmen, indem man einige Gramm oxalsaures Ammon in der Flüssigkeit auflöst und dann unter Anwendung von 2 Bunsen'schen Elementen (über einander verbunden) elektrolysirt.

Bei Gegenwart von Chromoxyd zeichnet sich das ausgeschiedene Kupfer durch besonders lebhaften Glanz aus, eine Erscheinung, die Classen auch stets bei der Elektrolyse von Eisen-, Nickel- und Kobaltsalzen bei Gegenwart von Chromoxyd beobachtete.

Der Verfasser theilt eine Reihe von Beleganalysen mit, die sämmtlich sehr befriedigende Uebereinstimmung zeigen.

Trennung des Kupfers von Mangan.

Elektrolysirt man die oxalsauren Ammondoppelsalze der beiden Metalle in der erwähnten Art, so wird nur ein geringer Theil des Mangans auf der positiven Elektrode ausgeschieden. Die Elektrolyse der Lösung erfordert einen möglichst constanten Strom, da bei zu langsamer Reduction das Mangansuperoxyd sich partiell auf der negativen Elektrode ablagern kann.

Die von Classen mitgetheilten Belege, welche unter Anwendung von 2 neben einander verbundenen Bunsen'schen Elementen mit Salmiakfüllung erhalten waren, genügen allen Ansprüchen.

Trennung des Kupfers von Zink.

Die Trennung des Kupfers von Zink gelingt aus der Lösung der oxalsauren Ammondoppelsalze nur dann, wenn man den Strom nicht länger einwirken lässt, als zur Fällung des Kupfers erforderlich ist.

Dagegen gelingt die Scheidung bekanntlich leicht, wenn man die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung der beiden Metalle elektrolysirt.

Die Scheidung des Kupfers von Antimon und Arsen gelingt nicht, wenn die Menge der letzteren einigermaassen bedeutend ist.

Bei der Elektrolyse der oxalsauren Ammondoppelverbindungen von Kupfer und Quecksilber und Kupfer und Wismuth scheiden sich jedesmal beide Metalle aus.

Cadmium von Kupfer durch Elektrolyse der genannten Doppelsalze zu trennen, ist ebenfalls nicht möglich, eben so wenig gelingt die

Trennung aus der mit Schwefelsäure versetzten Lösung, wenn die Einwirkung des Stromes unnöthig lange fortdauert. Dagegen lassen sich nach den Angaben Classen's in Uebereinstimmung mit denen Edgar F. Smith's*) beide Metalle aus der mit Salpetersäure angesäuerten Auflösung quantitativ trennen.

Bestimmung von Antimon.

Classen hat bereits früher in Gemeinschaft mit M. A. von Reis**) unter Bestätigung der Angaben C. Luckow's***) mitgetheilt, dass sich das Antimon aus einer mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzten, kalten Lösung als Metall elektrolytisch abscheiden lasse.

Das zur Anwendung kommende Schwefelammonium darf indess kein freies Ammoniak und keine Polysulfide enthalten, da sonst die Fällung nicht quantitativ ist. Es lässt sich sogar die Reduction aus dem genannten Sulfosalze gänzlich verhindern, wenn man das anzuwendende Schwefelammonium mit Schwefel sättigt.

Zur Bestimmung verwendet man am besten das Ammoniumsulfhydrat, welches man in kleineren Quantitäten in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Zur Abscheidung darf kein zu starker Strom angewandt werden, da das Antimon sonst blättrig und nicht festhaftend ausgeschieden wird; eine Stromstärke, welche 2—3 *cc* Knallgas in einer Minute entspricht, ist für diese Bestimmungen ganz geeignet. Die Reduction grösserer Mengen von Antimon bietet stets Schwierigkeiten, da dann das Antimon leicht pulverförmig oder blättrig ausfällt und nicht gewogen werden kann. Als höchste, quantitativ bestimmbare Menge lässt sich 0,15—0,2 *g* Antimonmetall annehmen.

Bei der Elektrolyse der mit Schwefelammonium versetzten Antimonlösung scheidet sich in der Regel oberhalb des Metalls auf der Schale Schwefel ab, welcher sich durch Abspülen mit Wasser nicht entfernen lässt. Beim nachherigen Abspülen mit Alkohol und Reiben mit dem Finger oder einem mit Alkohol befeuchteten Tuch lässt sich die dünne Schwefellage leicht entfernen, während das Antimon unverändert festhaftet. Die Anwendung von Schwefelammonium hat aber stets das Missliche, dass bei Ausführung mehrerer Bestimmungen zu gleicher Zeit der

*) American Chemical Journal 2, 41. — Diese Zeitschrift 21, 259.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 14, 1629. — Diese Zeitschrift 21, 257.

***) Diese Zeitschrift 19, 14.

Geruch unerträglich wird. Aus diesem Grunde hat Classen weitere Versuche mit Natrium- und Kaliummonosulfid, ferner mit Natrium- und Kaliumhydrosulfid angestellt, welche ergeben haben, dass aus den betreffenden Doppelsalzen mit Schwefelantimon die Abscheidung von Antimon gut gelingt. Es ist aber auch hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass bei Anwesenheit von Polysulfiden von Kalium oder Natrium die Abscheidung entweder nicht quantitativ ist, oder gänzlich verhindert werden kann, und dass ferner die Menge des auszuscheidenden Antimons höchstens 0,2 *g* betragen darf. Das anzuwendende Natrium- oder Kaliummonosulfid muss frei von Thonerde und Eisen sein,*) da sonst bei der längeren Zeitdauer der Elektrolyse Schwefeleisen und Thonerde sich auf das ausgeschiedene Antimon auflagern. Bei Anwendung der letztgenannten Schwefelalkalien findet eine Ausscheidung von Schwefel auf der Platinschale nicht statt. Es ist anzuempfehlen, die mit Schwefelalkali in genügender Menge versetzte Antimonlösung mit kaltem Wasser stark zu verdünnen, da die Reduction rascher vor sich geht und bei Anwendung einer Stromstärke von 2—3 *cc* Knallgas in einer Minute in 4—5 Stunden circa 0,1 *g* Antimon ausgeschieden wird. Zur Reduction benutzt der Verfasser in der Regel zwei über einander verbundene Bunsen'sche Elemente, welche bereits einige Tage in Thätigkeit waren, oder eine Combination von einem Bunsen'schen mit einem Meidinger'schen oder Daniell'schen Element.**)

Um zu prüfen, ob alles Antimon ausgeschieden ist, neigt man die Platinschale auf dem Messinggestell ein wenig, so dass die Flüssigkeit eine reine Fläche der Platinschale berührt, und lässt in dieser Stellung den Strom etwa eine Viertelstunde lang einwirken. Bleibt die betreffende Platinfläche rein, so ist die Elektrolyse beendet.

Die angeführten Beleganalysen, bei welchen theils aus der Lösung in Natriummonosulfid, theils aus der Lösung in Kaliumsulfhydrat oder Natriumsulfhydrat gefällt wurde, zeigen sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Bestimmung von Zinn.***)

Zinn verhält sich bei der Elektrolyse des Ammoniumsulfosalzes wie Antimon. Versetzt man eine Lösung desselben — eventuell nach vor-

*) Die chemische Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt hat sich in letzterer Zeit mit der Reindarstellung dieser Präparate beschäftigt.

**) Wenn sich die Flüssigkeit während der Elektrolyse erwärmt, so ist der Strom zu stark und die Fällung nicht quantitativ.

***) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 13 u. 14; **21**, 257; **22**, 558.

heriger Neutralisation mit Ammoniak — mit einer genügenden Menge Schwefelammonium, verdünnt stark mit Wasser und elektrolysirt mit Hülfe von 2 Bunsen'schen Elementen, so wird das Zinn quantitativ als Metall gefällt.

Schwefelnatrium oder Schwefelkalium kann nicht angewandt werden, da aus der verdünnten Lösung der betreffenden Sulfosalze das Zinn nur theilweise ausgeschieden wird.

Bestimmung von Platin.*)

Die Verbindungen des Platins werden durch den galvanischen Strom ausserordentlich leicht unter Abscheidung von Metall auf der negativen Elektrode zersetzt. Wendet man zur Elektrolyse einen Strom von zwei über einander verbundenen Bunsen'schen Elementen an, so geht die Reduction so rasch vor sich, dass das Platin sich als Mohr ausscheidet und in dieser Form nicht genau bestimmt werden kann. Bei Anwendung eines einzigen Bunsen'schen Elementes scheidet das Metall sich indessen so compact aus, dass es von gehämmertem Platin nicht zu unterscheiden ist. Es gelingt auf diese Weise nach und nach grössere Mengen von Platin auf die als negative Elektrode dienende Platinschale aufzulagern, ohne das Aussehen derselben zu verändern.

Zur Bestimmung des Platins in Salzen, wie Ammoniumplatinchlorid, Kaliumplatinchlorid u. s. w., säuert man die Lösung entweder schwach mit Salzsäure oder Schwefelsäure an, oder versetzt sie mit oxalsaurem Ammon oder Kali und elektrolysirt unter gelindem Erwärmen.

W. Halberstadt hat auf Veranlassung Classen's Versuche über die Zeitdauer der Abscheidung des Platins mit Hülfe von einem Bunsen'schen Element angestellt und folgende Ergebnisse erhalten:

Eine Platinchloridlösung, 0,6 *g* Platin enthaltend, wurde zu 200 *cc* mit Wasser verdünnt und elektrolysirt; nach 5 Stunden waren 0,4581 *g* Platin ausgeschieden. Mit oxalsaurem Ammon versetzt, schieden sich nach 2 Stunden 0,0996 *g* Platin aus. Vier Meidinger'sche Elemente fällten aus schwach salzsaurer Lösung 0,737 *g* Platin in 24 Stunden. 0,5 *g* Ammoniumplatinchlorid, in 100 *cc* Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammon versetzt, lieferten 0,208 *g* Platin nach 5stündiger Einwirkung eines Bunsen'schen Elementes. 0,6042 *g* Kaliumplatinchlorid, in 150 *cc* Wasser gelöst und mit 30 Tropfen verdünnter Schwefelsäure

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 13.

(1 : 6) angesäuert, gaben nach 4 Stunden 0,2017 *g* Platin. 0,5015 *g* desselben Salzes lieferten nach 2 Stunden 0,0956 *g* Platin. 0,4545 *g* Kaliumplatinchlorid, in 100 *cc* Wasser gelöst, ohne Zusatz von Schwefelsäure elektrolysirt, gaben in 3 Stunden 0,0688 *g* Platin, 0,340 *g* desselben Salzes, in gleicher Weise behandelt, 0,0378 *g* Platin in 4 Stunden.

Die gleichfalls von Halberstadt ausgeführten Beleganalysen bezüglich der Bestimmung von Platin in salzsaurer Lösung und in Doppelsalzen lasse ich folgen:

Bestimmung von Platin in mit Salzsäure angesäuerter Lösung.

Angewandt: Platin.	Gefunden: Platin.
0,0880 *g*	0,0880 *g*
0,1320 «	0,1320 «
0,1470 «	0,1467 «
0,1490 «	0,1490 «
0,1765 «	0,1760 «
0,3050 «	0,3047 «

Bestimmung von Platin in reinem Ammoniumplatinchlorid.

Angewandt: Ammoniumplatinchlorid.	Gefunden: Platin.
0,9474 *g*	0,4161 *g* = 43,920 %
1,1069 «	0,4865 « = 43,951 «
1,5101 «	0,6634 « = 43,930 «
3,5644 «	1,5660 « = 43,934 «
9,8425 «	4,3253 « = 43,945 «

Bestimmung von Platin in reinem Kaliumplatinchlorid.

Angewandt: Kaliumplatinchlorid.	Gefunden: Platin.
1,0933 *g*	0,4387 *g* = 40,126 %
1,3560 «	0,5438 « = 40,103 «
1,7345 «	0,6956 « = 40,104 «
2,0054 «	0,8038 « = 40,081 «
2,0666 «	0,8291 « = 40,117 «
8,2558 «	3,3110 « = 40,105 «
1,2759 «	0,5118 « = 40,112 «
2,7249 «	1,0929 « = 40,108 «

Es dürfte demnach nicht nur zu genauen Platinbestimmungen, sondern auch zu genauen Kali-, Ammoniak- und Stickstoffbestimmungen zu empfehlen sein, das Platin durch Elektrolyse der Doppelsalze zu bestimmen, besonders, da die Ausscheidung des Platins noch weniger Zeit in Anspruch nimmt, als das Trocknen der Platinverbindungen.

Trennung des Eisens von Kobalt.

Man bestimmt zunächst die Summe beider Metalle, indem man die oxalsauren Doppelsalze mit Hülfe von zwei über einander verbundenen Bunsen'schen Elementen elektrolysirt, und ermittelt dann nach Auflösen der gefällten Metalle das Eisen titrimetrisch.

Zur Ausführung versetzt man die Lösung mit einigen Cubikcentimetern oxalsaurem Kali (1 : 3), fügt, je nach der Menge der angewandten Substanz, 2—4 *g* oxalsaures Ammon hinzu, erwärmt und elektrolysirt. Die Elektrolyse ist, je nach der Menge, in 3—5 Stunden beendet. Hat man das Gewicht von Eisen und Kobalt festgestellt, so löst man den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure*) und bestimmt das Eisen durch Titration mit Chamäleonlösung.**)

Die ausgeschiedenen Metalle kann man auch in Salzsäure lösen, das Eisen mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiren und, nach Verjagen des Ueberschusses durch Kochen, mit Zinnchlorür titriren.

Angewandt:		Gefunden:	
Kobalt.	Eisen.	Kobalt + Eisen.	Eisen.
0,1068 *g*	0,1481 *g*	0,2550 *g*	0,1482 *g*
« «	« «	0,2554 «	0,1482 «
« «	« «	0,2560 «	0,1485 «
« «	« «	0,2555 «	0,1482 «
« «	« «	0,2545 «	0,1478 «
« «	« «	0,2540 «	0,1482 «

Trennung des Eisens von Nickel.

Die Methode ist genau wie die vorige. Eisen und Nickel scheiden sich in Form einer schönen, weissen Legirung aus, welche von Platin kaum zu unterscheiden ist. Die Legirung ist ausserordentlich widerstandsfähig gegen Säuren und wird von verdünnter Schwefelsäure oder

*) Man übergiesst mit verdünnter Schwefelsäure und fügt nach und nach concentrirte Säure hinzu, so dass sich die Flüssigkeit erhitzt.

**) Um die rothe Farbe des schwefelsauren Kobaltoxyduls zu compensiren, fügt man vorher die nöthige Menge von schwefelsaurem Nickeloxydul hinzu.

Salzsäure nur sehr langsam angegriffen. Um das Eisen in derselben zu bestimmen, muss man den Niederschlag in der Wärme mit concentrirter Salzsäure behandeln und, falls das Eisen mit Chamäleonlösung titrirt werden soll, die Lösung mit nascirendem Wasserstoff reduciren. Einfacher ist es, die Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren und, nach Verjagen des Ueberschusses, das gebildete Eisenchlorid mit Zinnchlorür zu bestimmen.

Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen sind gleich zufriedenstellend wie bei der Trennung des Eisens von Kobalt.

Trennung des Eisens von Zink.

Unterwirft man die oxalsauren Doppelsalze von Eisen und Zink der Elektrolyse, so scheidet sich nicht eine Legirung, sondern zuerst Zink mit wenig Eisen auf der negativen Elektrode ab. Die Elektrolyse geht ganz glatt von statten, und lässt sich die Summe beider Metalle leicht ermitteln, wenn der Zinkgehalt weniger als ein Drittel des Eisens beträgt. Bei höherem Zinkgehalt ist die Bestimmung beider Metalle unmöglich, da sich bei voranschreitender Elektrolyse das Zink, vielleicht in Folge von Polarisation, unter lebhafter Gasentwickelung wieder löst, und dann gleichzeitig ein Eisenoxydniederschlag entsteht.

Die Bestimmung von Eisen neben Zink ist demnach nur beschränkter Anwendbarkeit fähig.

Trennung des Eisens von Uran.

Die Trennung beider beruht auf demselben Princip wie die des Eisens von der Thonerde.*)

Zur Ausführung bedarf man eines grossen Ueberschusses von oxalsaurem Ammon, um das Uran als Doppelsalz in Lösung zu halten, bis alles Eisen ausgeschieden ist. Die Reduction des Eisens gelingt mit Hülfe von 2 Bunsen'schen Elementen in verhältnissmässig kurzer Zeit. Bei Anwendung stärkerer Ströme kann es, besonders wenn es an oxalsaurem Ammon fehlt, eintreten, dass das Uran, in Folge starker Erhitzung der Flüssigkeit und hierdurch bedingter Zersetzung des sich bildenden sauren kohlensauren Ammons, als Hydroxyd ausfällt. Die Uranlösung wird, nach Bestimmung des Eisens, durch weiteres Elektrolysiren mit stärkeren Strömen von Oxalsäure befreit und schliesslich das

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14**, 1632. — Diese Zeitschrift **21**, 258.

kohlensaure Ammon durch Erhitzen verjagt. Um den ausgeschiedenen, fein vertheilten Uranniederschlag für die Filtration geeignet zu machen, versetzt man mit Salpetersäure, erhitzt bis zur vollständigen Lösung und fällt durch Zusatz von Ammoniak.

Trennung des Zinks von Chrom.

Zink lässt sich neben Chromoxyd leicht quantitativ bestimmen; es bedarf hierzu nur eines Zusatzes von wenig mehr oxalsaurem Ammon, wie zur Bildung der Doppelsalze erforderlich ist, und der Anwendung von 2 Bunsen'schen Elementen mit einer Stromstärke von etwa 10 *cc* Knallgas in der Minute. In der Regel ist das Zink schon quantitativ gefällt, ehe das Chromoxyd durch den Strom in Chromsäure übergeführt wird. Um das Chrom zu bestimmen, ist man, wie bei der Bestimmung von Uran, genöthigt, durch fortgesetztes Elektrolysiren die Lösung von Oxalsäure zu befreien; hierbei wird gleichzeitig das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Nach vollständiger Zersetzung der Oxalsäure wird die Flüssigkeit gekocht, mit Salzsäure versetzt, durch Zufügen von Alkohol reducirt und das Chromoxyd wie gewöhnlich gefällt.

Trennung des Zinks von Uran.

Die Trennung beider gelingt bei einem grossen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon durch 2 Bunsen'sche Elemente. Unter Anwendung von 6 Bunsen'schen Elementen kann man in demselben Stromkreis Zink in 4 Schalen quantitativ ausscheiden. Zur Bestimmung des Urans in der von Zink befreiten Flüssigkeit verfährt man wie oben angegeben.

Trennung des Chromoxyds von Uran.

Dieselbe beruht auf der Elektrolyse der oxalsauren Ammoniakdoppelsalze beider und Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure durch den Strom. Das Uran wird hierbei als Hydroxyd ausgeschieden, während das Chrom als chromsaures Ammon gelöst bleibt. Um die quantitative Trennung zu ermöglichen, muss die Elektrolyse bis zur vollständigen Zersetzung der Oxalsäure fortgeführt werden. Die elektrolysirte Flüssigkeit wird zur Zersetzung des gebildeten sauren kohlensauren Ammons gekocht, mit wenig Ammoniak versetzt und etwa 6 Stunden stehen gelassen. In der von Uran befreiten Flüssigkeit wird das Chrom, wie oben angegeben, bestimmt.

Trennung des Kobalts von Chrom.

Die Trennung beider basirt auf derselben Grundlage, wie die des Zinks von Chrom. Aus der Lösung der oxalsauren Ammondoppelsalze scheidet man das Kobalt als Metall ab und verfährt zur Bestimmung des Chroms wie früher angegeben. Das Kobalt schlägt sich vor Beginn der Oxydation des Chromoxyds vollständig nieder, und ist es daher rathsam, da bei Fortsetzung der Elektrolyse eine grössere Menge von saurem kohlensaurem Ammon entsteht und dasselbe auf das ausgeschiedene Kobalt lösend einwirkt, den Strom nach der Fällung des Kobalts zu unterbrechen.

Trennung des Kobalts von Chrom und Mangan.

Die Ausführung derselben geschieht analog wie die des Kobalts von Chrom. Nach erfolgter Abscheidung und Bestimmung des Kobalts wird die Flüssigkeit zur Zerstörung der Oxalsäure und Oxydation des Chromoxyds elektrolysirt und alsdann einige Zeit bis zum Sieden erhitzt. Zur vollständigen Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure versetzt man mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser, macht hierauf mit Kalilauge alkalisch und bestimmt das Mangan als Oxyduloxyd. Die vom Manganniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird, wie bei der Trennung des Zinks von Chrom angegeben wurde, behandelt.

Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen bezüglich der Trennung des Eisens von Uran, des Zinks von Chrom, des Zinks von Uran, des Chromoxyds von Uran, des Kobalts von Chrom und des Kobalts von Chrom und Mangan sind sämmtlich überaus zufriedenstellend.

Zur Trennung des Arsens von Zinn und Antimon. F. Hufschmidt*) brachte bei Bestimmungen von Arsen neben Antimon die von E. Fischer**) empfohlene Methode, welche auf der Verflüchtigung des Arsens durch Destillation mit Eisenchlorür und Salzsäure beruht, zur Anwendung.

Bei seinen Versuchen destillirte er genau in der von Fischer beschriebenen Art mit Eisenchlorür und 20procentiger Salzsäure (spec. Gew. 1,1), nachdem er die zu analysirende Substanz, aus Schwefelarsen und Schwefelantimon bestehend, mit Salpetersäure gewöhnlicher Concentration unter späterem Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure oxy-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17**, 2245.

) Liebig's Annalen **208, 182. — Diese Zeitschrift **21**, 266.

dirt hatte. Es gelang jedoch nicht, durch dreimalige Destillation das Arsen zu trennen, vielmehr liessen sich in dem zehnten Destillate noch Spuren von Arsen durch Schwefelwasserstoff nachweisen. Ebenso verhielt sich eine Lösung, welche durch Oxydation von arseniger Säure in alkalischer Lösung durch Chlorgas hergestellt worden war; bei der Destillation konnte noch in dem siebenten Destillate Arsen nachgewiesen werden. Dagegen ergab eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure, in der von Fischer beschriebenen Weise destillirt, das von diesem erhaltene Resultat; bei einer angewandten Menge von 0,1 *g* arseniger Säure war das dritte Destillat vollkommen frei von Arsen. Bei der Wiederholung der Destillation der mit Salpetersäure oder Chlor oxydirten arsenigen Säure mit einer 40 procentigen Salzsäure gelang es schon unter sonst gleichen Umständen nach der vierten oder fünften Destillation das Arsen vollständig zu trennen. Hierbei stellte sich freilich heraus, dass nicht alles Arsen in der Vorlage condensirt wurde.

Hufschmidt hat nun versucht, das Arsen unter einem Strom von Chlorwasserstoffgas abzudestilliren.*)

Er verfuhr bei seinen Versuchen in der Art, dass die arsenhaltige Flüssigkeit, welche mit concentrirter Salzsäure auf etwa 250 *cc* gebracht worden war, zuerst vollständig mit Chlorwasserstoffgas**) gesättigt und alsdann unter einem lebhaften Strom von Chlorwasserstoffgas destillirt wurde. Die Flüchtigkeit des Arsenchlorürs erwies sich hierbei so gross, dass dasselbe bis auf einen geringen Antheil bereits verflüchtigt war, bevor die ersten Tropfen der überdestillirenden Flüssigkeit in die Vorlage gelangten. Nachdem etwa 50 *cc* der Flüssigkeit überdestillirt waren, liess sich bei der Fortsetzung der Destillation Arsen durch Schwefelwasserstoff nicht mehr nachweisen.

Die Ausführung wird aber gegenüber dem von Fischer empfohlenen Verfahren insofern schwieriger, als durch die Flüchtigkeit des Arsenchlorürs eine Vorlage zur Condensation desselben nicht mehr genügt. Hufschmidt hat daher den von Fischer beschriebenen Apparat dahin abgeändert, dass er mit der an den Kühler luftdicht an-

---

*) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **14**, 250.

**) Zur Darstellung von Chlorwasserstoffgas wurde lufttrockenes Kochsalz und Schwefelsäure von 1,6 specifischem Gewicht angewandt. Bei letzterer Concentration der Schwefelsäure entwickelt sich die Salzsäure erst beim Erwärmen, so dass man es vollkommen in der Hand hat, den Gasstrom nach Belieben durch mehr oder weniger starkes Erwärmen zu reguliren.

gepassten Vorlage eine Woulfe'sche Flasche von etwa 900 *cc* Inhalt verband, welche entweder mit 300—400 *cc* Wasser oder einer gleichen Menge Kalilauge vom specifischen Gewicht 1,1—1,2 gefüllt war. Um eine Verstopfung des in die Kalilauge eintauchenden Zuleitungsrohres durch das entstehende Chlorkalium und ein Uebersteigen der Flüssigkeit zu verhindern, stellt der Verfasser die Verbindung durch ein 11 *mm* im Lichten messendes, 28 *cm* langes Glasrohr her, welches 10 bis 15 *mm* in die Flüssigkeit eintaucht. Da der Inhalt der Woulfe'schen Flasche sich im Laufe der Destillation stark erhitzt, so muss dieselbe entsprechend abgekühlt werden. Directe Versuche haben ergeben, dass die letzten Reste von Chlorarsen in der Woulfe'schen Flasche absorbirt werden, einerlei, ob dieselbe mit Kalilauge oder Wasser gefüllt und ob mehr oder weniger Arsen vorhanden ist. In allen Fällen aber, in welchen es sich um die Verflüchtigung grösserer Mengen von Arsenchlorür handelt, zieht der Verfasser Kalilauge vor, da sonst mehr oder weniger trübe Destillate erhalten werden.

Durch besondere Versuche hat Hufschmidt festgestellt, dass, wenn Lösungen von Antimon und Zinn in Salzsäure in der beschriebenen Weise mit Chlorwasserstoffgas destillirt werden, sich in den Destillaten auch nicht die geringsten Spuren von Antimon und Zinn nachweisen lassen. Dieser günstige Umstand findet vielleicht seine Erklärung darin, dass bei der Anwendung von Chlorwasserstoffgas nur ein geringer Theil der arsenhaltigen Flüssigkeit (etwa 100 *cc*) abzudestilliren ist, während bei dem Fischer'schen Verfahren die Destillation so weit fortgesetzt werden muss, dass stets stark concentrirte Lösungen in dem Destillationskolben zurückbleiben.

Von den Beleganalysen greife ich einige heraus:

Bestimmung von Arsen neben Antimon.

Reines metallisches Antimon wurde mit Salpetersäure oxydirt und nach dem Eindampfen der Rückstand zusammen mit der arsenigen Säure in den Destillationskolben gespült. Der Kolbeninhalt wurde nun mit concentrirter Salzsäure bis zu einer Marke, die etwa 250 *cc* entsprach, angefüllt. Anfangs war die Flüssigkeit durch Antimonsäure getrübt, wurde aber klar, bevor die völlige Sättigung derselben mit Salzsäuregas erfolgt war.

Angewandt:		Gefunden:	
Arsenige Säure.	Antimon.	Arsenige Säure.	Antimon.
0,1081 *g*	0,0917 *g*	0,1082 *g*	nicht bestimmt
0,4960 «	0,0743 «	0,4964 «	0,0742 *g*
0,0967 «	0,3796 «	0,0969 «	0,3793 «
0,1334 «	0,1429 «	0,1339 «	0,1435 «

Bestimmung von Arsen neben Zinn.

a) Aus einer Lösung von arseniger Säure.

Abgewogene Mengen von arseniger Säure und reinem metallischem Zinn wurden getrennt in Salzsäure gelöst und vereinigt, wie oben beschrieben, destillirt.

Angewandt:		Gefunden:	
Arsenige Säure.	Zinn.	Arsenige Säure.	Zinn.
0,1482 *g*	0,1530 *g*	0,1481 *g*	0,1522 *g*.

b) Aus einer Lösung von Arsensäure.

Die arsenige Säure wurde mit Salpetersäure oxydirt und nach dem Abdampfen mit dem in Salzsäure gelösten Zinn vereinigt.

Angewandt:		Gefunden:	
Arsenige Säure.	Zinn.	Arsenige Säure.	Zinn.
0,1040 *g*	0,1050 *g*	0,1043 *g*	0,1048 *g*
0,1040 «	0,1120 «	0,1038 «	nicht bestimmt.

Bestimmungen von Arsen neben Zinn und Antimon ergaben dem Verfasser gleich befriedigende Resultate.

Einen Nachweis von freier Schwefelsäure neben schwefelsaurer Thonerde *) gründet Oscar Miller **) auf die Eigenschaft des Methylorange ***) durch neutrale schwefelsaure Thonerde nur orange, dagegen durch freie Säure rosa gefärbt zu werden.

Der Verfasser konnte mit diesem Indicator noch 0,01 *g* freie Säure im Liter neben 0,6450 *g* schwefelsaurer Thonerde und sogar die Dissociirung der schwefelsauren Thonerde beim Kochen ihrer wässrigen Lösung nachweisen.

---

*) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **5**, 35 und 289, **6**, 255, sowie dieses Heft p. 237.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16, 1991.

***) Orange III (Dimethylanilin-diazobenzolsulfosaures Ammon). Vergl. diese Zeitschrift **19**, 341.

Zur quantitativen Bestimmung der freien Säure wird die zu untersuchende schwefelsaure Thonerde kalt mit Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug auf dem Wasserbade bei sehr kleiner Flamme bis beinahe zur Trockne *) verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen und mit $^1/_{10}$ Normalätzkali und Säure auf Rosa titrirt.

0,7 *g* reine neutrale schwefelsaure Thonerde, gelöst in 8 *cc* $^1/_{10}$-Normalsäure, wurden mit Alkohol gefällt. Nach Auswaschen des Niederschlags wurde das Filtrat abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und titrirt. Zur Neutralisirung der freien Säure waren 7,9 *cc* $^1/_{10}$ Normalalkali erforderlich.

Drei ausgeführte Analysen einer Thonerde des Handels ergaben 1,80 %, 1,90 % und 1,87 % freie Säure.

Der Verfasser hat von sonstigen Indicatoren Tropäolin 00 und Aethylorange weiter in Betracht gezogen, jedoch mit wenig gutem Erfolg.

Tropäolin 00 **) wird durch neutrale schwefelsaure Thonerde nicht verändert, ist aber gegen freie Säure zu unempfindlich.

Aethylorange ist gegen freie Säure am empfindlichsten, wird aber auch schon durch neutrale schwefelsaure Thonerde rosa gefärbt, so dass die weitere Veränderung durch freie Säure nicht mehr deutlich erkennbar ist.

Zur Auffindung einfacher Cyanide neben zusammengesetzten Cyanverbindungen, wie Ferro- und Ferridcyaniden, ist eine Destillation der Flüssigkeit bei Gegenwart einer möglichst schwachen Säure erforderlich.

Da von den gewöhnlichen Säuren die zusammengesetzten Cyanverbindungen sehr leicht zersetzt werden, schlägt W. J. Taylor ***) vor, die Substanz mit einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natron zu destilliren.

Bei Anwendung einer 10 procentigen Ferrocyankaliumlösung fand sich im Destillat keine Spur von Blausäure, während bei einer $^1/_{100}$ % enthaltenden Cyankaliumlösung im Destillat mit Hülfe von Schwefelammonium durch Bildung von Rhodanammonium die Blausäure noch deutlich nachgewiesen werden konnte.

---

*) Stark alkoholische Lösungen lassen sich nämlich mit Methylorange nicht titriren.

) Vergl. diese Zeitschrift **17, 474; **19**, 341; **21**, 103.

***) Chem. News **50**, 227.

Bei Cyanquecksilber erhält man nur dann eine Zersetzung und demnach ein blausäurehaltiges Destillat, wenn man etwas blankes metallisches Zink zusetzt. Die Gegenwart von schwefelsaurem Kali, Ferro- und Ferridcyankalium, Rhodankalium und Ammonsalzen stört die Reaction nicht.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber die Reaction auf Alkohol mit einer Lösung von Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure habe ich in dieser Zeitschrift **21,** 576 und **23,** 425 berichtet und darauf hingewiesen, dass ihr nach den Versuchen von Tumsky, Gladstone und Tribe jedenfalls eine allgemeine Bedeutung nicht beigelegt werden könne.

Edmund W. Davy*), welcher die Reaction zuerst vorgeschlagen hat, wendet sich nun gegen die beiden letzten Autoren und führt an, dass auch die anderen zur Erkennung des Alkohols benutzten Reactionen nicht allein diesem zukommen, sondern ebenfalls auch von anderen organischen Verbindungen hervorgebracht werden können. Er hält deshalb für seine Methode die Brauchbarkeit in gewissen Fällen, z. B. zum Nachweis einer Verfälschung ätherischer Oele mit Alkohol, aufrecht und hebt ihre grosse Schärfe besonders hervor.

Ueber den Verzuckerungsprocess der Stärke durch Säuren und die dabei auftretenden Zwischenproducte, lösliche Stärke, Dextrin, Maltose. F. Salomon hat bereits früher eine Anzahl von Abhandlungen, welche mit dieser Frage in engster Beziehung stehen, publicirt; ich habe über dieselben in dieser Zeitschrift **21**, 111, 453 und 593 berichtet.

Neuerdings hat nun einerseits Salomon**) seine bisherigen Studien zusammengefasst und zugleich mit einer ganzen Anzahl neu ermittelter Thatsachen in einer grossen Abhandlung veröffentlicht, andererseits hat Ludwig Schulze***) die im engsten Zusammenhange mit

*) Chemical News **50**, 200.

) Journal für praktische Chemie [N. F.] **28, 82.

***) Journal für praktische Chemie [N. F.] **28**, 311.

Salomons Untersuchungen stehende, bereits in Aussicht gestellte Arbeit über die Elementarzusammensetzung der Weizenstärke publicirt.

Bezüglich der letzteren kann ich mich darauf beschränken, anzuführen, dass die Weizenstärke sich ebenso analysiren lässt wie die Kartoffel- und Reisstärke und dass Schulze bei der Verzuckerung nach Sachsse's Methode eine Zuckermenge erhielt, welche darauf schliessen lässt, dass 100 Theile Stärke 111,11 Theile Traubenzucker liefern. Solche Werthe ergaben sich sowohl aus dem specifischen Gewicht und dem Rotationsvermögen, als auch aus dem Reductionsvermögen der entstandenen Traubenzuckerlösung. Hinsichtlich des letzten Punktes ist jedoch zu bemerken, dass Werthe, die mit obiger Angabe im Einklang stehen, nur erhalten wurden, wenn ziemlich genau einprocentige Traubenzuckerlösungen zu der Allihn'schen Bestimmungsmethode verwandt wurden, so dass also nahezu die ganze vorhandene Kupfermenge reducirt wurde. Waren die Lösungen verdünnter, so ergaben sich stets um etwa 2—3% höhere Reductionswerthe, eine Erscheinung, die Salomon weder bei Kartoffel- noch bei Reisstärke beobachtet hatte.

Schulze und Salomon sind der Ansicht, dass diese eigenthümliche Erscheinung möglicherweise daher rührt, dass in der Weizenstärke noch eine Substanz vorhanden ist, oder bei der Inversion entsteht, die ebenfalls Kupferlösung zu reduciren vermag.*)

Die beiden Autoren dehnten ihre Studien ausser auf den ebengenannten noch auf den Verzuckerungsprocess der Stärke unter dem Einfluss anorganischer und organischer Säuren aus. Salomon untersuchte den Einfluss der Schwefelsäure, Oxalsäure, Citronensäure und Weinsäure; Schulze den der Essigsäure. Ich kann auf die Einzelheiten der ausführlichen Abhandlungen hier nicht eingehen und will nur die Endresultate derselben, meist mit den eigenen Worten der Verfasser, angeben.

Schulze sagt zusammenfassend:

Behandelt man Stärke mit verdünnter Essigsäure von mittlerer Concentration und zwar zunächst vier Stunden lang unter Druck, so erhält man eine Lösung, welche mit Jod eine rothe Färbung und mit Alkohol einen weissen Niederschlag gibt; dieselbe reducirt Fehling'sche

*) Wenn übrigens die Menge dieser Substanz irgend bedeutend wäre, so würde aus ihrer Existenz doch zu schliessen sein, dass die beobachtete Traubenzuckermenge nicht aus der ganzen zur Berechnung herangezogenen Stärkemenge herrührt und somit das Verhältniss 100 : 111,11 doch nicht absolut zutreffend wäre. W. F.

Lösung nur in sehr geringem Maasse, besitzt aber ein ziemlich starkes Reductionsvermögen. Durch Alkohol lässt sich hieraus ein Dextrin und zwar die von Bondonneau als Dextrin bezeichnete Modification fällen. Es ist also durch die vierstündige Einwirkung die Stärke fast ausschliesslich in Dextrin umgewandelt worden, welchem nur Spuren von Traubenzucker beigemischt sind.

Wird die Einwirkung der Essigsäure weiter fortgesetzt, so nimmt, wie man an von Zeit zu Zeit gezogenen Proben erkennen kann, das Reductionsvermögen allmählich zu, das Rotationsvermögen nach und nach ab. Diese beiden Erscheinungen stehen im innigsten Zusammenhange mit der immer mehr und mehr fortschreitenden Umwandlung von Dextrin in Traubenzucker. Es ergibt sich also aus diesen Untersuchungen, dass bei der Einwirkung der Essigsäure zunächst Dextrin und dann Traubenzucker gebildet wird.

Die Zusammenfassung der Salomon'schen Arbeit lautet:

1) Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure ist nicht als eine Spaltung des Molecüls in Zucker und Dextrin aufzufassen, wie Musculus seiner Zeit behauptet hat, sondern beruht, wie schon Payen feststellte, auf einer gradweisen Umwandlung. Nach den im Laufe der Arbeit gesammelten Erfahrungen stellt der Process sich so dar, dass die Wirkung der Schwefelsäure zuerst darauf hinausgeht, das wahrscheinlich aus der Vereinigung mehrerer Gruppen $C_6 H_{10} O_5$ bestehende Stärkemolecül zunächst in die einfacher zusammengesetzte lösliche Stärke und dann in das noch einfachere Dextrin überzuführen. Dieser Vorgang vollzieht sich ungemein schnell, so dass die zweite Phase des Processes, die Hydratisirung des entstandenen Dextrins, also die Zuckerbildung fast gleichzeitig ihren Anfang nimmt.

Da die Zuckerbildung sehr innig sowohl mit der Zeitdauer, als auch mit der Concentration der angewendeten Säure verknüpft ist, so zwar, dass die doppelte Säuremenge in der Zeiteinheit eine doppelte Menge von Dextrin in Zucker überführt, so hat man sich den Vorgang ganz ähnlich dem Aetherbildungsprocess vorzustellen.

Die Schwefelsäure vereinigt sich mit einem bestimmten Theile des Dextrins, hydratisirt denselben und entlässt ihn wieder um sich sofort wieder mit einer neuen Quantität Dextrin zu vereinigen, diese gleichfalls in Zucker zu verwandeln und so fort.

2) Die durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärke gebildeten Körper sind der Reihenfolge nach: a. Lösliche Stärke,

b. Dextrin, c. Dextrose. Die Bildung von Maltose ist nicht anzunehmen.

3) Die Verzuckerung der Stärke durch organische Säuren verläuft genau in demselben Sinne, wie sie durch anorganische Säuren herbeigeführt wird. Die organischen Säuren (Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure) wirken bedeutend schwächer, erzeugen aber keine anderen Producte als lösliche Stärke, Dextrin und Dextrose.

Diesen Folgerungen, die Salomon aus seinen Versuchen zieht, tritt Musculus*) entgegen und erklärt die Thatsachen für nicht genügend beweisend, um die von ihm seiner Zeit aufgestellte Spaltung der Stärke in Dextrin und Traubenzucker als unrichtig darzustellen. Speciell hebt er hervor, dass von ihm im Verein mit Gruber und von Mering, sowie von Dubrunfaut und von O'Sullivan die Bildung von Maltose aus Stärke bei der Einwirkung verdünnter Säure nachgewiesen worden sei.

Auch weist er darauf hin, dass Salomon bei seinem entscheidenden Endversuche, bei dem er eine bestimmte Stärkemenge mit Schwefelsäure kochte und von Zeit zu Zeit specifisches Gewicht, Reductions- und Rotationsvermögen prüfte, stets höhere Drehungswerthe erhalten hat, als der aus der Reduction berechneten Traubenzuckermenge und den eventuell neben derselben nur noch vorhandenen Dextrinmenge entspricht.

Salomon hat diese Abweichung nicht übersehen, er erklärt sie nur aus der von ihm beobachteten stärkeren Drehung des Dextrins in saurer Lösung gegenüber der in rein wässriger Lösung. Er hat jedoch das Studium aller dieser Verhältnisse als noch nicht vollkommen abgeschlossen bezeichnet.

In einer Entgegnung auf die Abhandlung von Musculus gibt Salomon**) die Möglichkeit der Maltosebildung zu, hält aber im Uebrigen seine Ansichten aufrecht und hebt besonders hervor, dass der Gehalt an Traubenzucker ein mit der Länge der Kochdauer gleichmässig wachsender sei, während bei der Theorie von Musculus in dem Moment, wo die Spaltung beendet ist und dann die Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker beginnt, eine sprungweise Aenderung in der Menge des in einer bestimmten Zeit gebildeten Zuckers eintreten müsste.

Ich muss hinsichtlich der übrigen Angaben dieser beiden Abhandlungen auf die Originale verweisen und will nun noch einige von Salomon

---

*) Journal für praktische Chemie [N. F.] **28**, 496.
) Journal für praktische Chemie [N. F.] **29, 43.

als Material für die Untersuchung des Verzuckerungsprocesses ermittelte Daten über die Zwischenproducte, die bei dem Process auftreten, aus der ersten oben genannten Arbeit dieses Autors*) anführen.

Bezüglich der Maltose bestätigt Salomon, soweit er Versuche ausgeführt hat, vollkommen die Angaben von Soxhlet und Meissl**). Aus den specifischen Gewichtsbestimmungen des letzteren Autors berechnet der Verfasser folgende Tabelle zur Ermittelung der Gramme wasserfreier Maltose in 100 *cc* wässriger Lösung bei 17,5° C. (Wasser von 17,5° = 1).

Gramme Maltose	Specifisches Gewicht
1	1,00393
2	1,00785
3	1,01177
4	1,01568
5	1,01953
6	1,02340
7	1,02733
8	1,03123
9	1,03515
10	1,03900
15	1,05827
20	1,0774
25	1,0965
30	1,1155
35	1,1344
40	1,1532

Als analytisch wichtige Daten über die Maltose fasst Salomon folgende Eigenschaften zusammen:

1) Löslichkeit in Wasser und starkem Alkohol.

2) Unempfindlichkeit gegen Jod.

3) 10 *g* wasserfreie Maltose in 100 *cc* bei 17,5° C. = 1,0390 specifisches Gewicht.

4) 1 *g* wasserfreie Maltose in 100 *cc* bewirkt eine Ablenkung von

*) Journal für praktische Chemie [N. F.] **28**, 82.

) Vergleiche diese Zeitschrift **20, 440 und **22**, 114. Ich möchte zu diesen beiden früheren Referaten als Ergänzung noch je ein Wort hinzufügen um Missverständnisse zu vermeiden. Bd. 20 S. 441 Z. 2 von unten lies: 0,5 *g* **wasserfreie** Maltose; Bd. **22**, S. 114 bei V setze hinzu „im Wasserbade“. W. F.

8° im 200-Millimeterrohr des Jelett-Cornu'schen oder Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparates.

5) 1 *g* wasserfreie Maltose entspricht 1,13 *g* Kupfer (bei der Bestimmungsart nach Allihn).

Die lösliche Stärke*) erhielt Salomon durch Behandeln von Stärke mit 0,5 procentiger Schwefelsäure in der Siedehitze des Kochsalzbades, Entfernen der Säure durch kohlensauren Baryt, wiederholtes Fällen mit Alkohol und Auflösen der Fällung mit Wasser, Eindampfen der Lösung bis zur Syrupconsistenz. Aus der erkalteten Lösung schied sich beim Stehen ein weisses Pulver ab, welches mit viel kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde.

Der Verfasser erhielt so ein weisses, zartes, sehr voluminöses Pulver, das in kaltem Wasser fast unlöslich, von heissem zu einer klaren durchsichtigen, vollständig leichtflüssigen (nicht kleistrigen) Flüssigkeit gelöst wird, aus der beim Eindampfen eine spröde, durchsichtige Masse erhalten wird. Concentrirt man durch Eindampfen, so scheidet sich beim Erkalten sehr bald ein grosser Theil als weisses Pulver aus. Alkohol bewirkt selbst in verdünnten Lösungen bleibende Trübung, nach längerem Stehen fällt fast alles aus. Bei unvorsichtigem Alkoholzusatz erhält man eine schleimige, fadenziehende Masse.

Jodlösung färbt die Lösung der reinen Substanz tief blau, während sie bei Gegenwart von etwas Dextrin eine rothviolette Färbung hervorruft. Tannin fällt nicht, dagegen bewirkt Bleiessig einen ungemein starken Niederschlag.

Das specifische Gewicht einer einprocentigen Lösung fand Salomon zu 1,00400 respective 1,00402 bei 17,5° C.

Ein Reductionsvermögen der löslichen Stärke gegen Fehling'sche Lösung konnte der Verfasser, wenigstens unter den bei der Allihn'schen Methode einzuhaltenden Bedingungen, nicht constatiren.

Die specifische Drehung der löslichen Stärke fand Salomon zu $\alpha_{[j]} = 211{,}97^0$ und wenn man $\alpha_{[j]} : \alpha_{[D]} = 1{,}1142 : 1$ annimmt $\alpha_{[D]} = 190{,}24^0$.

Hieraus berechnet sich, dass 1 *g* lösliche Stärke in 100 *cc* gelöst eine Drehung von 11,01° im Jellet-Cornu'schen Apparat bewirkt, wenn eine 200 *mm* lange Schicht benutzt wird.

*) Vergleiche Musculus und Gruber, diese Zeitschrift **18**, 109 und Zulkowsky, diese Zeitschrift **21**, 578.

Musculus tritt in seiner oben citirten Abhandlung diesen Angaben insofern gegenüber, als er auf den Unterschied zwischen krystallisirter und amorpher löslicher Stärke aufmerksam macht und annimmt, dass Salomon nur die krystallinische Modification kennt.

Nach Musculus färbt Jodlösung die Lösungen der krystallisirten Modification, wenn sie verdünnt sind, rein roth, wenn sie concentrirt sind, rein blau, die der amorphen Modification immer blau *). Auch in trocknem Zustande färbt sich die lösliche Stärke mit Jod blau, unter gewissen Umständen aber gelb. Durch eine thierische Membran diffundirt die Lösung der krystallisirten Modification, wenn auch nur schwierig, die der amorphen überhaupt nicht, Fehling'sche Lösung wird durch die krystallisirte lösliche Stärke in dem Maasse reducirt, dass sie sechs Theile Kupfer fällt, wenn die gleiche Menge Traubenzucker 100 fällt **). Amorphe lösliche Stärke reducirt nicht.

Ueber Dextrin macht Salomon nur verhältnissmässig kurze Angaben; er hält die Existenz von mehreren Dextrinen noch nicht für erwiesen und gibt an, dass die von verschiedenen Autoren aufgestellten Verschiedenheiten in der Färbung durch Jod und im Reductionsvermögen sich durch Beimengungen von löslicher Stärke, Maltose und Traubenzucker erklärten.

Er führt als »analytische Elemente« des Dextrins, wie er sie aus seinen allerdings nicht zahlreichen Versuchen ableitet, auf:

1) Fehling'sche Lösung wird durch Dextrinlösung unter den gewöhnlich bei Allihn's Methode herrschenden Bedingungen auch bei mehrere Minuten langem Kochen nicht reducirt.

2) Dextrin ist aus wässriger Lösung durch Alkohol fällbar.

3) Dextrin gibt mit Jodlösung keine Färbung.

4) Das specifische Gewicht einer 10 procentigen Dextrinlösung ist gleich 1,038 (respective 1,040).

5) Das specifische Drehungsvermögen des Dextrins in neutraler wässriger Lösung ist $\alpha_{[j]} = 216,5^0$ oder 1 *g* zu 100 *cc* gelöst gibt im 200-Millimeterrohre im Jellet-Cornu'schen Polarisationsapparat eine Ablenkung von $11,3^0$.

*) Enthält die Lösung der krystallisirten Modification etwas amorphe lösliche Stärke, so färbt Jod auch verdünnte Lösungen violett bis blau.

**) Wenn Salomon dies nicht gefunden, so liegt dies nach Musculus daran, dass er in zu verdünnter Lösung gearbeitet hat. Salomon hebt in seiner Entgegnung ausdrücklich hervor, dass seine Angabe sich auf nahezu einprocentige Lösungen beziehe, die keine Reduction ergäben.

6) Das specifische Rotationsvermögen des Dextrins scheint in saurer Lösung höher zu sein als in neutraler.

Musculus stimmt mit Salomon überein in dem Punkte, dass in der verschiedenen Färbung mit Jodlösung kein genügender Unterscheidungsgrund zur Annahme mehrerer Dextrine liege, hält das Vorhandensein derselben deshalb aber für bewiesen, weil sich Dextrin darstellen lässt, das durch Diastase verzuckert wird und solches, was unverändert bleibt, und weil er bei seinen früheren Studien Dextrine von verschiedenem Rotations- und gleichem Reductionsvermögen beobachtete, so dass diese Verschiedenheit nicht wohl durch einen Zuckergehalt erklärt werden könne.

In Bezug auf die Frage nach dem Reductionsvermögen der Dextrine erklärt Musculus, dass es ihm nicht gelungen sei Dextrin ohne Reductionswirkung zu erhalten. Von beigemengtem Zucker könne dieselbe nicht herrühren, da sich durch Hefe keine Gährung habe hervorrufen lassen.

Ueber Maltose hat A. Herzfeld*) Studien gemacht. Er stellt zunächst das bis jetzt Bekannte über die Eigenschaften der Maltose zusammen. Danach unterscheidet sich die Maltose von dem Traubenzucker durch etwas geringere Löslichkeit in Alkohol, stärkere Ablenkung des polarisirten Lichtes, geringeres Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung**).

Zur Darstellung der Maltose schlug Herzfeld folgenden, von dem Soxhlet'schen Verfahren etwas abweichenden Weg ein: 1 Kilo Kartoffelstärke wurde unter Vermeidung der Klumpenbildung verkleistert, der Kleister auf 10 *l* verdünnt, mit Malzaufguss***) versetzt und eine Stunde lang auf 57—60 ° erwärmt; hierauf wurde filtrirt und auf 2 bis 3 *l* eingedampft. Der erhaltene dünne Syrup wurde mit so viel 90 procentigem Alkohol versetzt, dass die entstehende Flüssigkeit 50—60 % Alkohol enthielt, kräftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Hierbei schied sich schon das meiste Dextrin ab, von welchem die Lösung mit einem Heber abgezogen wurde. Der Alkohol wurde abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade zum fadenziehenden Syrup einge-

*) Liebig's Annalen **220**, 206.

) Vergleiche diese Zeitschrift **13, 457; **18**, 109; **20**, 440; **22**, 114, sowie den vorhergehenden Artikel p. 264.

***) 200 *g* gemahlenes Darrmalz werden mit 1 *l* Wasser von 30—40° einige Zeit digerirt und dann abfiltrirt.

dampft. Dieser Syrup wurde mehrfach mit 80 procentigem Alkohol kochend extrahirt, und die Extractionsflüssigkeiten 24 Stunden stehen gelassen, wodurch sich ein Theil des Zuckers, immer aber auch noch etwas Dextrin, ausschied (welches, wenn es nicht entfernt wird, die Krystallisation hindert). Die von diesem Bodensatz abgezogene Flüssigkeit wurde wiederum erst durch Destillation von Alkohol befreit, dann eingedampft und zur Krystallisation auf flache Teller gebracht, auf denen sie etwa nach 8 Tagen erstarrte. Die festen Kuchen reinigte Herzfeld durch mehrmals wiederholtes Umkrystallisiren aus Aethylalkohol und Waschen der Krystalle mit Methylalkohol *).

Zur Bestimmung der specifischen Rotation benutzte der Verfasser eine aus Wasser und eine aus Alkohol langsam krystallisirte Partie dieser Maltose und machte von jedem Präparate eine Bestimmung mit dem Wild'schen Polaristrobometer und eine mit dem Soleil-Ventzke'schen Apparate. Im Mittel seiner Versuche fand er die specifische Drehung der wasserfreien Maltose zu $\alpha_{[D]} = 140{,}6^{0}$.

Bezüglich der Reduction durch Fehling'sche Lösung führt der Verfasser an, dass er eine Bestätigung der Soxhlet'schen Zahlen nicht für nöthig gehalten habe, dagegen auf ein eigenthümliches Verhalten der Maltose aufmerksam machen wolle, welches er in gleicher Weise auch schon früher beim Milchzucker gefunden habe**).

Bei der gewöhnlichen Einwirkung der Fehling'schen Lösung zeigt die Maltose nämlich nur etwa $^{2}/_{3}$ des Reductionsvermögens der Dextrose.

Versetzt man aber eine Maltoselösung, welche mit überschüssiger Fehling'scher Lösung bis zur völligen Abscheidung des Kupferoxyduls behandelt worden war, mit so viel Salzsäure, dass nicht nur die Weinsäure des Seignettesalzes, sondern auch Mineralsäure in freiem Zustande vorhanden ist, so erlangt das Filtrat vom Kupferoxydul schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen eine gewisse Reductionsfähigkeit gegen Fehling'sche Lösung wieder, und zwar ist die Menge des jetzt abgeschiedenen Kupferoxyduls ungefähr halb so gross, als die ursprünglich erhaltene, so dass also die Summe der reducirenden Kräfte der Maltose vor und nach der Inversion ungefähr gleich der reducirenden Kraft der Glukose ist.

Dieses eigenthümliche Verhalten zeigt die Maltose ebenso wie der

*) Die hierbei entstehende Mutterlauge enthält noch eine bedeutende Quantität Maltose, die durch Versetzen mit absolutem Alkohol und $^{1}/_{4}$ Aether ausgeschieden und in eben angegebener Weise gereinigt werden kann.

) Zeitschrift für gesammte Naturwissenschaft **52, 842.

Milchzucker nur gegen Fehling'sche Lösung, bei Anwendung von reiner alkalischer Kupferlösung, welche kein Seignettesalz enthält, kann man das Reductionsvermögen von vornherein gänzlich zerstören, so dass die Flüssigkeit nach der Inversion keinen Einfluss mehr auf Fehling'sche Lösung ausübt, jedoch auch nur dann, wenn die Substanz mit alkalischer Kupferlösung mindestens eine Stunde lang gekocht wird.

Herzfeld theilt zwei Versuche mit auf's Doppelte und auf's Vierfache verdünnter Fehling'scher Lösung mit, bei denen er einerseits die Reductionswirkung einer Maltoselösung vor und nach der Inversion und zum Vergleich die Reductionswirkung einer gleichen Quantität von vornherein reducirter Maltose, die also ganz in Dextrose übergeführt war, bestimmte.

Er benutzte je 25 *cc* einer einprocentigen Maltoselösung und kochte jedesmal mit überschüssiger Fehling'scher Lösung 7 Minuten auf der freien Flamme, filtrirte ab, wusch 2—3 mal aus, reducirte das Kupferoxydul und wog das Kupfer. Das Filtrat wurde mit Salzsäure invertirt, neutralisirt und nun abermals mit Fehling'scher Lösung behandelt und wie oben das Kupfer bestimmt. Er erhielt folgende Resultate:

I. 25 *cc* der einprocentigen Maltoselösung reducirten aus der auf's Doppelte verdünnten Fehling'schen Lösung direct 0,2679 *g* Cu.
das invertirte Filtrat . . . . 0,1851 » »

Summe 0,4530 *g* Cu.

25 *cc* der von vornherein invertirten Lösung reducirten 0,4433 *g* Cu.

II. 25 *cc* reducirten aus vierfach verdünnter Fehling'scher Lösung direct . . . . 0,2777 *g* Cu.
das Filtrat reducirte . . . . 0,1611 » »

Summe 0,4388 *g* Cu.

25 *cc* von vornherein invertirte Maltoselösung, reducirten aus vierfach verdünnter Fehling'scher Lösung 0,4393 *g* Cu.

Der Verfasser glaubt, dass diese merkwürdige Reaction so zu deuten sei, dass aus der Maltose und aus dem Milchzucker bei der directen Einwirkung der Fehling'schen Lösung ein Zersetzungsproduct entstehe, welches glykosidartiger Natur sei und mit der Arabinsäure Aehnlichkeit habe, indem es sich bei der Einwirkung von Mineralsäure spaltet unter Abscheidung von Dextrose, während die Arabinsäure sich bei gleicher Behandlung unter Abscheidung von Arabinose (die der Dextrose sehr nahe steht) zersetzt.

Auf die übrigen Theile der Arbeit, betreffend die Verbindungen der Maltose mit anderen Körpern etc., kann ich hier nicht näher eingehen und verweise in dieser Hinsicht auf das Original.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Eine Modification der Dumas'schen Stickstoffbestimmungsmethode hat G. Stillingfleet-Johnson*) angegeben. Der Autor wandte dieselbe an, um in einem gegebenen Falle bei der Analyse eines Platinsalzes im Verbrennungsrückstande noch das Platin bestimmen zu können. Er musste deshalb das Zusammenmischen der Substanz mit Kupferoxyd vermeiden und brachte sie statt dessen in einem Porzellanschiffchen von etwa 10—14 *cm* Länge in das Verbrennungsrohr, welches hinten offen war und welches vorn metallisches Kupfer und dann eine Schicht körniges Kupferoxyd enthielt. Ausser der Substanz brachte Johnson in das Porzellanschiffchen etwas zuvor geschmolzenes und dann gepulvertes chlorsaures Kali und zwar so, dass sich dasselbe nicht mit der Substanz mischte, sondern nur den hinteren Theil des Schiffchens einnahm, während sich die Substanz im vorderen Theile befand. Es kann sogar unter Umständen zweckmässig sein, Substanz und chlorsaures Kali durch einen kleinen Pfropfen von ausgeglühtem Asbest von einander zu trennen.

Nachdem das Rohr so beschickt ist, verschliesst man nun nach Johnson das Rohr hinten mit einem einfach durchbohrten Stopfen, der eine zu einem Kipp'schen Kohlensäureapparat führende Gasleitungsröhre trägt, leitet einen mässigen Kohlensäurestrom durch das Rohr und beginnt nach etwa 10 Minuten den vorderen Theil des Rohres, welcher Kupfer und Kupferoxyd enthält, zu schwacher Rothgluth zu erhitzen.

Auf diese Art kann man viel leichter alle anhaftende Luft aus dem Rohre entfernen, als in der Kälte**).

Hat man sich überzeugt, dass alles aus dem Rohre austretende Gas von Kalilauge absorbirt wird, so bringt man das Gasableitungsrohr in Verbindung mit dem Stickstoffauffangungsapparate, mässigt den Kohlensäurestrom und erhitzt nun vorsichtig den Theil, in welchem sich die

---

*) Chem. News **50**, 191.

) Vergleiche hierzu auch A. Waage's Angaben diese Zeitschrift **23, 243

Substanz befindet, ohne jedoch schon eine Sauerstoffentwicklung herbei zu führen.

Hört die durch die directe Erhitzung der Substanz und Verbrennung der Destillationsproducte durch das Kupferoxyd verursachte Stickstoffentwickelung auf, so erhitzt man nun auch das chlorsaure Kali und beendet durch den sich aus demselben entwickelnden Sauerstoff die Verbrennung der organischen Substanz.

Der Verfasser hebt als besonderen Vortheil seiner Methode hervor, dass man den Verbrennungsrückstand häufig noch zur Bestimmung von in der Substanz enthaltenen Metallen benutzen kann und dass man die Menge des während der ersten Periode des alleinigen Erhitzens in einer Kohlensäureatmosphäre entwickelten Stickstoffs und die in der zweiten Periode des Erhitzens in der Sauerstoffatmosphäre gebildete Stickstoffmenge für sich messen kann. Dieser letztere Umstand könnte nach seiner Ansicht vielleicht auch die Constitution der Stickstoffverbindungen zum Theil besser erkennen lassen, da z. B. die Menge des in der ersten Periode entwickelten Stickstoffs zu der aus der zweiten Periode bei einer organischen Base im Verhältniss 1 : 3, bei einer Cyanverbindung im Verhältniss 6 : 1 gefunden wurde.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Bestimmung der Gerbsäure bringt Robert Jackson*) eine Methode in Vorschlag, die genau auf demselben Principe beruht wie die bekannte Hammer'sche Methode**), nämlich darauf das specifische Gewicht der die Gerbsäure enthaltenden Lösung zu bestimmen, dann die Gerbsäure auszufällen und dann das specifische Gewicht der Lösung wieder zu bestimmen. Während nun Hammer zum Ausfällen der Gerbsäure Hautpulver anwendet, benutzt Jackson trockenes kohlensaures Bleioxyd.

Zunächst ist nicht ersichtlich, welchen Vortheil das kohlensaure Bleioxyd vor dem Hautpulver hat, dagegen ist die Gefahr vorhanden, dass, wenn der Extract eine freie Pflanzensäure enthält, etwas Bleioxyd gelöst und dadurch das specifische Gewicht erhöht wird.

---

*) Chem. News **50**, 179.

) Journal für praktische Chemie **81, 159; R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Auflage Band **2**, 625; vergleiche auch diese Zeitschrift **3**, 128; **5**, 231; **7**, 70; **10**, 2; **18**, 113 und 115.

August Vogel*) empfiehlt, wie dies auch schon früher vorgeschlagen wurde**), bei der Titrirung des Gerbstoffes mit Leimlösung Salmiaklösung zuzusetzen, wodurch ein besseres Absetzen des Niederschlages bewirkt werden soll.

Rouquez***) schlägt zur Erreichung desselben Zweckes vor, der Flüssigkeit etwas frisch gefällten schwefelsauren Baryt zuzusetzen und tüchtig umzurühren, so dass der ausgeschiedene gerbsaure Leim mit dem Barytniederschlage zusammen niederfällt.

P. Carles†) wendet zu dieser Methode eine Leimlösung an, die durch Auflösen von 2 *g* feinster Gelatine in 1 *l* siedendem destillirtem Wasser, Zusetzen von 150 *g* Kirschlorbeerwasser zu der erkalteten Flüssigkeit und Auffüllen auf 1500 *cc* hergestellt wird und die nach dem Verfasser vor anderen Leimlösungen den Vorzug haben soll, dass sie sich Monate lang hält ohne zu verderben.

Durien††) macht den Vorschlag, eine Lösung von bekanntem Tanningehalt und ebenso diejenige, deren Tanningehalt bestimmt werden soll, mit Eisenchloridlösung in geringem Ueberschuss zu versetzen und dann so zu verdünnen, dass man nur eine schwarzblaue Färbung erhält und nun tropfenweise filtrirte Chlorkalklösung bis zur Entfärbung zuzufügen: aus der Menge der letzteren, die in beiden Fällen nöthig ist, ergibt sich der Gehalt der unbekannten Lösung an Tannin.

Adolfo Casali†††) benutzt eine neutrale, Ammonsalze enthaltende Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul zum Ausfällen des Tannins aus seinen Lösungen und setzt von einer derartigen titrirten Nickellösung der gerbstoffhaltenden Flüssigkeit so lange kleine Mengen zu, bis die Lösung mit Eisenchlorid keine blauschwarze Färbung mehr gibt. Die Nickellösung wird bereitet durch Auflösen von 2,890 *g* reinem, bei 270—300 ° getrocknetem schwefelsaurem Nickeloxydul in kochendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure. Die Lösung wird mit 100 *cc* einer 30 procentigen Lösung von schwefelsaurem Ammon ver-

---

*) Zeitschrift für den landwirthschaftlichen Verein in Bayern 1883 p. 479; Chemiker Zeitung **8**, 921.

) Vergleiche diese Zeitschrift **5, 455; **7**, 70; **21**, 414.

***) Deutsch-amerikanische Apotheker-Zeitung **4**, 475.

†) Journal de Pharmacie et de Chimie [5] **9**, 33; Archiv der Pharm. [3. R.] **22**, 323.

††) L'union pharmaceut. **23**, 548; Archiv der Pharm. [3. R.] **22**, 523.

†††) Annali di chim. **79**, 65; durch Chemiker-Zeitung **8**, 1767.

setzt, in zwei Theile getheilt und zur einen Hälfte tropfenweise so viel Ammoniak zugefügt, bis sie eine violettblaue Farbe angenommen hat. Hierauf fügt man die andere Hälfte der Lösung wieder hinzu und verdünnt auf ein Liter.

Von dieser Lösung, welche durch Traubenzucker, Glycerin, oxalsaure, bernsteinsaure Alkalien und Weinstein nicht verändert wird, fällt nach den Angaben des Verfassers 1 *cc* 0,01 *g* Galläpfeltannin und 0,01497 *g* Eichengerbstoff.

Zur Ausführung der Bestimmung empfiehlt Casali 20 *g* des Gerbmaterials (wenn es mehr wie 6—10 % Gerbstoff enthält, 10 *g* oder noch weniger) mit Wasser von 70—80 ^{0} auszuziehen und zwar so, dass die filtrirte Lösung im Ganzen ein Volumen von 100 *cc* hat.

10 *cc* dieser Lösung werden nun mit 15 *cc* Alkohol versetzt und hierzu die Nickellösung getröpfelt, bis ein Papier, das mit einer Eisenvitriol enthaltenden Eisenchloridlösung getränkt ist, beim Betüpfeln nicht mehr schwarzblau wird. Um hierbei die Einwirkung des Gerbstoff enthaltenden Niederschlages auf das Eisenpapier auszuschliessen, legt man auf dieses ein Stückchen Filtrirpapier und filtrirt so den zur Prüfung benutzten Tropfen.

M. Perret*) gründet eine Gerbstoffbestimmungsmethode darauf, dass er die Gerbstofflösung mit einer 20 procentigen Eiweisslösung fällt, dann eine zur Ausfällung des Eiweissüberschusses eben genügende Menge schwefelsaure Thonerde zufügt, den Gesammtniederschlag auf einem gewogenen Filter sammelt, trocknet, wägt und von dem Gesammtgewicht das des Filters, des Eiweisses und der schwefelsauren Thonerde abzieht.

Perret zieht von dem Gerbmaterial bei Rinden 20 *g*, bei anderen Pflanzentheilen 100 *g* aus, indem er sie zweimal nach einander 15 Minuten lang mit Regen- oder destillirtem Wasser auskocht, die Filtrate vereinigt und so weit eindampft, dass sie zusammen noch 100 *cc* betragen. Man lässt hierauf bis auf 70 ^{0} abkühlen, fügt nun nach und nach, jedoch innerhalb zweier Minuten, und unter fortwährendem Umrühren so lange eine wässrige Eiweisslösung von bekanntem Gehalte (1 *g* trockenes Eiweiss in 100 *cc* enthaltend) zu, als noch ein Niederschlag entsteht und erhitzt nun bis zum Sieden. Nun lässt man aus einer Bürette unter Umrühren so lange eine titrirte Thonerdesulfatlösung zufliessen, bis der anfangs schwammige und voluminöse Niederschlag körnig und compact geworden ist.

---

*) Bulletin de la société chimique de Paris **41**, 32.

Man hat dann alles anwesende »wirksame« Tannin, alles Eiweiss und alle schwefelsaure Thonerde im Niederschlag, der auf einem gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen wird. Da man die Menge des zugesetzten Eiweisses und Thonerdesulfates kennt, so kann man, wie oben angegeben, leicht die vorhandene Gerbstoffmenge aus dem Gewicht des Niederschlages finden.

Antony Guyard*) macht Mittheilungen über das Absorptionsvermögen von Gerbstofflösungen für Sauerstoff und weist nach, dass rein wässrige Lösungen von Gerbsäure selbst bei sehr langer Einwirkung von Sauerstoff, respective Luft, völlig unverändert bleiben und dass demnach die beobachtete allmähliche Ueberführung des Tannins in Gallussäure, wenn es in Lösungen der Lufteinwirkung ausgesetzt ist, auf die Wirkung des Staubes oder gewisser Fermente (mit oder ohne gleichzeitige Einwirkung der Luft) zurückzuführen ist. Bei den oben angeführten Versuchen des Verfassers waren diese Einflüsse ausgeschlossen.

In alkalischer Lösung dagegen absorbirt das Tannin sehr begierig Sauerstoff auch aus ganz reiner Luft.

Auf diese Thatsache ist schon vor längerer Zeit von Mittenzweig**) und von Terreil***) ein Verfahren zur Gerbstoffbestimmung gegründet worden. Guyard weist darauf hin, dass dasselbe nur anwendbar ist, wenn man ein begrenztes Luftvolumen anwendet, während bei Verwendung einer unbegrenzten Luftmenge auch eine viel weitergehende Sauerstoffabsorption eintritt.

Schliesslich weist der Verfasser noch darauf hin, dass zur Trennung von Tannin und Gallussäure eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von essigsaurem Bleioxyd ein sehr gutes Mittel ist, indem sich die Bleiverbindung der Gerbsäure in dieser Flüssigkeit nicht löst, während gallussaures Bleioxyd darin löslich ist. Aus dem Rückstand, sowie aus der Lösung entfernt man das Blei durch Versetzen mit Schwefelsäure und Abfiltriren und kann dann in den Filtraten die Gerbsäure und die Gallussäure jede für sich mit Chamäleonlösung titriren.

Auf die Arbeiten von C. Etti†) und C. Böttinger††) über die

---

*) Chem. News **50**, 26.

) Vergleiche diese Zeitschrift **3, 483.

***) Vergleiche diese Zeitschrift **13**, 243.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 1820.

††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 2701; **17**, 1041; **1123**; 1503.

verschiedenen Gerbsäuren kann ich hier nur hinweisen, da dieselben bis jetzt nicht zu praktisch verwerthbaren Bestimmungsmethoden geführt haben, sondern, wie auch die früheren Arbeiten dieser Autoren, hauptsächlich einen näheren Einblick in die verschiedene Constitution der einzelnen Gerbsäuren anbahnen.

Zur Bestimmung von Rohrzucker, Traubenzucker und Dextrin neben einander empfehlen Biard und Pellet*) zunächst die Lösung direct mit Fehling'scher Lösung zu titriren und so den Traubenzucker zu ermitteln. Eine zweite Portion wird mit Essigsäure, die nur den Rohrzucker invertiren soll**), gekocht und dann titrirt. Ein dritter Theil endlich soll mit Schwefelsäure vollständig invertirt und dann titrirt werden. Aus der Differenz der ersten und zweiten Titrirung lässt sich die Menge des Rohrzuckers, aus der Differenz der zweiten und dritten Titrirung die Menge des Dextrins berechnen.

Ueber den Einfluss der Knochenkohle bei Zuckeruntersuchungen***) hat L. Marot †) Studien gemacht: Er fand, dass die Menge des Zuckers, welche bei der Einwirkung von Knochenkohle auf Zuckerlösungen zurückgehalten wird, unabhängig ist von der Concentration der Zuckerlösung, und, von einem gewissen Zeitpunkte an, auch von der Dauer der Einwirkung.

Die Unterschiede in der Drehung der Lösungen waren um so grösser, je grösser, bis zu einer gewissen Grenze, die angewandte Menge der Knochenkohle war.

---

*) Bull. de l'ass. des chim. de suc. etc. **1**, 176; durch Chemiker-Zeitung **7**, 1533.

**) Vergleiche hierzu die Abhandlung von Schulze dieses Heft p. 261.

***) Vergleiche diese Zeitschrift **20**, 140.

†) Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie 1883 p. 860; durch Chemiker-Zeitung **7**, 1643.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und **W. Lenz.**

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Analyse des Weines. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes combinirt Julius Löwe*) die Methode von Tabarié**) mit der Destillationsmethode. Zu diesem Zweck wird ein mit genau 100 oder 150 *cc* Wein beschicktes Destillirkölbchen von 300 — 350 *cc* Inhalt in einem Bade von gesättigter Kochsalzlösung***) allmählich, anfangs auf 75 — 78° C., später zum Sieden erhitzt, †) und die Destillation unterbrochen, sobald $^2/_3$ der Flüssigkeit übergegangen sind. Sowohl das Destillat als auch der Rückstand im Kölbchen werden bei genau 15° C. auf ein bestimmtes Volumen gebracht und das specifische Gewicht dieser Lösungen bestimmt. Je sorgfältiger man arbeitet und namentlich je genauer man die Temperatur von 15° C. innehält, um so übereinstimmender fallen die einerseits aus dem specifischen Gewicht des Destillates, andererseits die aus der Differenz der specifischen Gewichte des entgeisteten und nicht entgeisteten Weines berechneten Alkoholmengen aus. Stets ist jedoch das auf letzterem Wege erhaltene Resultat um ein Geringes niedriger, als das der Destillationsmethode. Das Mittel beider Resultate soll jedoch nach Löwe der Wahrheit am nächsten kommen. G. Holzner††) hat die verschiedenen, zur Bestimmung des Alkoholgehaltes gegohrener Flüssigkeiten benutzten Formeln von Korschelt, Reischauer, Otto, Zenneck mathematisch ge-

---

*) Dingler's pol. Journ. **245**, 219.

) Siehe auch H. Hager diese Zeitschrift **17, 502.

***) Das Kölbchen soll bis zum Uebergehen der Ausbauchung in den Hals sich in der Salzlösung befinden. Der Hals des Kölbchens wird mit etwas Fett bestrichen um das Hinaufziehen von Kochsalz zu vermeiden.

†) Bezüglich des vom Verfasser zur Verhinderung des Ueberschäumens construirten kleinen Apparates kann hier nur auf das Original Bezug genommen werden.

††) Dingler's pol. Journ. **245**, 470.

prüft und den Einfluss derselben auf das zu erhaltende Resultat dargelegt; ich begnüge mich, das Original hier zu erwähnen.

Die Bestimmung des Glycerins in Weinen mit geringem Zuckergehalt führt R. Kayser*) nach Muter's**) Vorgang folgendermaassen aus: 100 *cc* Wein werden mit 100 *cc* Kalilösung (300 *g* $K\Theta H$ + 600 *cc* Wasser) versetzt und durch Umschütteln gemischt. Zu dieser Mischung wird vorsichtig so lange Kupferlösung (im Liter 200 *g* Kupfervitriol enthaltend) unter kräftigem Umschütteln zugefügt, als das sich zuerst ausscheidende Kupferoxydhydrat noch gelöst wird. Hierauf erwärmt man die Mischung eine halbe Stunde lang im Wasserbade (nicht Dampfbade!) am Rückflusskühler und fügt nach vollständigem Erkalten noch so viel Kupferlösung zu, dass von derselben im Ganzen 100 *cc* verbraucht sind. Alsdann wird filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat auf 1 *l* gebracht und in 300—400 *cc* — am besten elektrolytisch***) — der Kupfergehalt bestimmt.

Für jeden Gramm der im Weine bestimmten Weinsäure müssen 0,151 *g* Kupfer in Abzug gebracht werden, der Rest entspricht dem durch das Glycerin in Lösung gehaltenen Kupfer, und zwar 1 *g* metallisches Kupfer = 1,834 *g* Glycerin (bezw. 0,62 *g* †) Weinsäure).

Die Beschreibung der nach den bekannten Commissionsbeschlüssen ††) auszuführenden Glycerinbestimmung (Neubauer-Borgmann's Methode) lässt dem Operirenden, insbesondere bezüglich Bemessung einiger Reagentien, nicht unwesentlichen Spielraum. Max Barth†††) hat nun die Ausführung der bezeichneten Methode unter verschiedenen Verhältnissen studirt, und theilt auf Grund der von ihm erhaltenen Resultate mit, dass beim Versetzen des concentrirten Weines mit Kalk grosse Ueberschüsse des letzteren, sowie die Verwendung von viel Sand die Genauigkeit der Bestimmung merklich beeinträchtigen. Man setze so viel Kalkmilch von annähernd bekanntem Gehalt zu, dass auf je 2 *g* Weinextract 1,3 — 1,5 *g* Calciumhydroxyd kommen. Der Sandzusatz,

*) Repert. d. analyt. Chemie **2**, 145, 353.

) Diese Zeitschrift **21, 130.

***) Nachdem man das Volumen der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Eindunsten entsprechend verringert hat. Die erste Kupferfällung enthält stets beträchtlich Kupferoxydul, sie muss daher wieder gelöst und das Kupfer nochmals abgeschieden werden.

†) Soll wohl heissen 6,623 *g*? W. L.

††) Diese Zeitschrift **23**, 390.

†††) Pharm. Centralhalle **25**, 483; vom Verfasser eingesandt.

welcher hauptsächlich den Zweck hat, das Zerreiben des Rückstandes zu einer feinkörnig breiigen Masse zu erleichtern, betrage bei gewöhnlichen Weinen nicht über 2 *g*, bei süssen nicht über 5 *g*; grössere Mengen schaden durch die Vergrösserung des auszuwaschenden Rückstandes mehr, als sie nützen. Bei Anwendung der richtigen Mengen Kalk und Sand ist es ohne wesentlichen Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates, ob man den Eindampfrückstand fast oder ganz trocken werden lässt, wenn man nur dafür sorgt, dass derselbe vollständig von der Schale losgelöst und zu einem sehr gleichförmig-feinkörnigen Brei verrieben wird. Der Rückstand auf dem Filter wird in letzterem Falle sogar weniger voluminös und erleichtert das durchwühlende Auswaschen mit heissem Alkohol. Bei Berücksichtigung dieser Punkte erhält man mit 100 *cc* heissen alkoholischen Filtrates circa 97, mit 150 *cc* circa 99—99,5 % alles überhaupt bestimmbaren Glycerins. Die so erhaltenen Resultate fallen sehr übereinstimmend aus, und kann man einen Wein, dessen ermittelter Glyceringehalt ohne Anbringung einer Correctur weniger als 7 % seines Weingeistgehaltes (letzterer in Gewichtsprocenten ausgedrückt) ergibt, sicher als mit Alkohol versetzt beurtheilen.

Ueber den Einfluss des Alkohol- und Glyceringehaltes auf die allmähliche Abscheidung des Weinsteins hat J. Moritz*) gearbeitet. Ich verfehle nicht auf das Original, welches analytische Methoden nicht enthält, aufmerksam zu machen, da dasselbe bei Beurtheilung analytischer Daten nicht ohne Werth sein dürfte.

Zur Bestimmung freier Weinsäure hat bekanntlich Claus**) früher den zur Syrupconsistenz verdunsteten Wein mit Aether ausgeschüttelt. Die Methode leidet jedoch an verschiedenen Mängeln, vor Allem ist die Weinsäure in Aether sehr schwer löslich. Nach einer neueren Mittheilung von Claus***) erhält man bessere Resultate, wenn der Verdunstungsrückstand des Weines nach dem Trocknen bei 110 ° C. mit absolutem Alkohol ausgezogen wird. Der alkoholische Auszug liefert beim Eindampfen die Weinsäure, oder besser beim Fällen mit essigsaurem Kali den Weinstein, leicht rein. Die Methode eignet sich jedoch nach den Beobachtungen des Autors keineswegs zur quantitativen Bestimmung. Versuche mit bestimmten Mengen zugesetzter freier Weinsäure zeigten, dass bei verschiedenen

*) Chemiker-Zeitung **7**, 745.

) Diese Zeitschrift **17, 314.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **16**, 1019.

Weinen sehr verschiedene Mengen der ersteren gebunden wurden, d. h. nicht mehr in den alkoholischen Auszug übergingen. Diese Mengen betrugen meist mehr als der Ueberführung in Weinstein durch den Kaligehalt der Salze von flüchtigen Säuren entsprochen haben würde. Verfasser vermuthet, dass beim Eindampfen des Weines zunächst die Salze der flüchtigen Säuren durch vorhandene oder zugesetzte freie Weinsäure zersetzt und so ein Theil der letzteren gebunden werde, dass aber ein weiterer Theil mit bestimmten Extractivstoffen des Weines saure Aether bilde, welche zwar in den alkoholischen Auszug des Extractes übergehen, den titrimetrischen Säuregehalt desselben jedoch naturgemäss nicht der erhaltenen Gesammtweinsäure entsprechend, sondern niedriger erscheinen lassen.

Carl Amthor*) hat bekanntlich der Berthelot-Fleurieu'schen Methode zur Bestimmung des Weinsteins und der Weinsäure u. A. den Vorwurf gemacht, dass besonders bei gegypsten Weinen durch den Aether-Alkohol saures schwefelsaures Kali mitgefällt werde, welches den alkalimetrischen Weinsteintiter der Fällung entsprechend höher erscheinen lasse, als der Wahrheit entspricht. Prospero Ferrari**) dagegen führt die Unsicherheit der genannten Methode nicht auf eine Mitfällung von saurem schwefelsaurem Kali zurück. Nach ihm wird saures schwefelsaures Kali bei der Aetheralkoholfällung in freie Schwefelsäure und neutrales Salz zersetzt, welches letztere sich abscheidet. Franz Musset***) empfiehlt zur Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsäure die Aether-Alkoholmethode, obgleich sie für die freie Weinsäure, namentlich bei grossem Citronensäuregehalt, nicht immer genaue Resultate liefert, in folgender Modification:

110 *g* Wein werden zum Syrup verdunstet und unter heftigem Rühren so lange mit Alkohol versetzt, bis die gummiartige Substanz ausgeschieden und zu grösseren Klümpchen vereinigt ist. Die trübe Flüssigkeit giesst man unter Zurücklassung der Klümpchen ab, löst diese in etwas Wasser, fällt mit Weingeist und wiederholt dies so lange, als die wässrige Lösung des Gummi noch sauer ist. Die Entfernung dieses gummiartigen Stoffes ist nöthig, weil er durch Aetheralkohol als weiche Masse gefällt wird, welche viel Säure mitreisst und sehr schwer auszuwaschen ist. Die vereinigten Lösungen werden in einem tarirten

---

*) Diese Zeitschrift **21**, 195.

) Landw. Versuchsstationen **29, 353.

***) Pharm. Centralhalle **24**, 510.

Gefäss bis zur Verjagung allen Alkohols verdunstet, der Rückstand mit 10 *g* Wasser erwärmt, nach dem Erkalten auf 11 *g* gebracht und gut durchgerührt. Von dieser Lösung werden nun 10 *g* $\triangleq$ 100 *g* Wein in einem Kölbchen mit 25 *cc* Alkohol und 25 *cc* Aether gemischt und 48 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird filtrirt, der Niederschlag mit einer Mischung von 10 *cc* Wasser, 25 *cc* Alkohol und 25 *cc* Aether ausgewaschen (das Waschwasser aber für sich gesammelt) und im Niederschlag der Weinstein mit Kalkwasser bestimmt, welches man auf reinen Weinstein*) gestellt hat. Der so gefundenen Menge Weinstein wird noch die bei Bestimmung der freien Weinsäure genauer angegebene Menge als Correctur zugezählt.

Zur Bestimmung der freien Weinsäure versetzt man das Filtrat vom Weinsteinniederschlag tropfenweise mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali bis eine bleibende milchige Trübung entsteht. Dieselbe wird durch Ausscheidung einer wässrigen Lösung von citronensaurem Kali bewirkt und ist leicht von einer früher durch ausgeschiedene Salze entstehenden pulvrigen Trübung zu unterscheiden. Man fügt nun das für sich gesammelte Waschwasser des Weinsteinniederschlages zu, wodurch die milchige Trübung wieder verschwindet. Man ist so sicher alle vorhandene Weinsäure an Kali gebunden zu haben. Nach 48 Stunden filtrirt man ab, wäscht aus, bestimmt den Weinstein wie oben und berechnet ihn auf Weinsäure.

Zum Filtriren der ätheralkoholischen Flüssigkeiten bedient man sich eines ausgezogenen Glasrohres von 1 *cm* Weite, in dessen Spitze man etwas Sand legt.

Auch Wein, welcher keine freie Weinsäure enthält, kann bei dieser Methode 4—6 *mg* Weinstein abscheiden, welcher als freie Weinsäure berechnet werden müsste; diese Menge wird nämlich durch die freie Citronensäure in Lösung erhalten und scheidet sich aus, nachdem die Citronensäure an Kali gebunden wurde. Man kann daher bei einer Ausscheidung von 2 — 6 *mg* (bei der zweiten Weinsteinfällung) nicht auf freie Weinsäure schliessen, sondern hat dieselben zuzüglich 2 *mg*, welche in Lösung bleiben, dem Weinsteingehalt des Weines als Correctur zuzuzählen. In einem an Citronensäure a r m e n Weine würde diese

*) Derselbe muss aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt sein, denn der reinste Weinstein des Handels enthält oft bis 10 % neutrales weinsaures Kali, von welchem er durch Umkrystallisiren aus reinem Wasser nicht getrennt werden kann.

Ausscheidung allerdings von freier Weinsäure herrühren. Will man daher ein genaueres Resultat erzielen, so muss man die Citronensäure bestimmen und hiernach das Resultat corrigiren. Nach Musset's Erfahrungen hält 0,1 *g* Citronensäure 0,002 *g* Weinstein in Lösung (abgesehen von der in den Waschwassern verbleibenden Menge von 2 *mg*); der Einfluss der Aepfelsäure konnte nicht festgestellt werden.

Die ätheralkoholischen Filtrate werden von Aether und Alkohol befreit, mit reinem Aetzkalk*) gesättigt, dann mit 100 *cc* Kalkwasser in einem gewogenen Becherglase siedend auf 15 *g* verdampft, mit 100 *cc* siedendem, nicht filtrirtem Kalkwasser versetzt, bei lose bedecktem Glase 15 Minuten unter öfterem Umrühren in gelindem Sieden erhalten und siedend durch ein kleines Saugfilterchen filtrirt. Der Rückstand wird 3—4 mal mit siedendem Kalkwasser ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Diese Lösung enthält die Citronensäure und die Phosphorsäure. Letztere wird durch Ammoniak aus der verdünnten Lösung gefällt, abfiltrirt, wieder in Säure gelöst, gefällt, und diese Fällung so oft wiederholt als das Filtrat beim Ueberschichten mit starkem Alkohol nach einer Stunde noch einen weisslichen Ring zeigt. Alle Filtrate werden vereinigt, nach Verdunstung des Ammoniaks mit Salzsäure angesäuert, in einem gewogenen Becherglase auf 10 *g* verdampft und allmählich mit 200 *g* Alkohol (0,823 spec. Gew.) versetzt. Hierbei scheiden sich Salze aus. Sollte aber citronensaurer Kalk mit gefällt werden, so muss noch Salzsäure zugefügt werden. Nach 24stündigem Stehen wird durch ein Saugfilter**) filtrirt, ohne den Niederschlag aufzurühren, welcher mit 2—3 Tropfen Salzsäure angerieben und mit Alkohol ausgewaschen wird. Aus dieser alkoholischen Lösung wird nun der citronensaure Kalk nach Zusatz von etwas Lackmustinctur***) durch starkes kohlensäurefreies Ammoniak niedergeschlagen, mit Alkohol erst durch Decantiren, dann auf dem Filter ausgewaschen und geglüht. Zu dem Gewicht des kohlensauren Kalkes werden 10 *mg* addirt (entsprechend 14 *mg* Citronensäure, welche in Lösung bleiben) und die Citronensäure berechnet. Das Ammoniak wird nur tropfenweise bis zur entschieden alkalischen Reaction zugesetzt, weil auf 1 Th. salmiakhaltiger wässriger

*) Derselbe wird durch starkes Glühen von kohlensaurem Kalk oder durch Sieden von Kalkwasser erhalten.

**) Dasselbe muss erst im Trichter getrocknet werden, da es sonst unter Alkohol aufspringt.

***) Aus reinem aschefreien Lackmusfarbstoff.

Lösung 20 Th. Alkohol (0,823 spec. Gew.) kommen müssen, wenn die Fällung des citronensauren Kalkes vollständig sein soll.

Die vom unreinen citronensauren Kalke abfiltrirte Kalkwasserlösung enthält die Aepfelsäure. Sie wird mit Salzsäure angesäuert, im gewogenen Becherglase auf 10 *g* verdampft und mit 350 *g* absolutem Alkohol nach und nach vermischt. Hierbei scheiden sich noch anwesende Salze des Weines aus. Sollte aber äpfelsaurer Kalk mitfallen, was man dem Niederschlag leicht ansieht, so muss noch etwas Salzsäure tropfenweise zugesetzt werden. Man stellt nun das Becherglas 24 Stunden unter eine Glocke, filtrirt ohne den Niederschlag aufzurühren, versetzt letzteren mit 2 Tropfen Salzsäure, wäscht ihn mit absolutem Alkohol aus, fällt mit Ammoniak wie beim citronensauren Kalk, glüht und berechnet schliesslich den kohlensauren Kalk auf Aepfelsäure, nachdem man 10 *mg* für beigemengte Citronensäure und ausserdem den noch zu ermittelnden Betrag für mitgefällten bernsteinsauren Kalk abgezogen hat.

Zur Trennung der Bernsteinsäure von der Aepfelsäure begnügte sich Musset nach vielen missglückten Versuchen mit folgendem Verfahren: 1100 *g* Wein verdampft man unter Zusatz einer dem Schwefelsäuregehalt entsprechenden Menge Chlorcalcium zum Syrup, setzt Sand zu bis die Masse bröcklich wird und dann auf einmal etwa 250 *g* käuflichen Alkohol, verrührt das Gemenge zart und füllt es in einen Trichter, in dessen Spitze ein kleines Filter steckt und dessen Rohr mit Schlauch und Quetschhahn versehen ist. Nachdem sich der Sand abgesetzt hat, lässt man den Alkohol abfliessen, giesst neuen Alkohol auf, lässt denselben nach einigen Stunden ebenfalls ab und wiederholt dies so lange, als der Alkohol gefärbt und sauer abläuft. Der filtrirte Auszug wird zum Syrup verdampft, in 100 *g* käuflichem Alkohol gelöst und cubikcentimeterweise unter starkem Rühren mit einer Lösung von Aetzkali in käuflichem Alkohol versetzt, bis die Flüssigkeit Curcumapapier augenblicklich stark bräunt.*) Man lässt absitzen, giesst die noch trübe Flüssigkeit in ein anderes Gefäss, löst den Niederschlag in 10 *g* Wasser, fällt mit 90 *g* käuflichem Alkohol, den man unter starkem Rühren auf einmal zusetzt, lässt absitzen, giesst die noch trübe Flüssigkeit zu der

*) Nachdem die Säure gesättigt ist, wird Ammoniak frei und Curcuma färbt sich rothbraun. Ein weiterer Kalizusatz fällt den Zucker und nun erst tritt am Curcumapapier augenblicklich die kastanienbraune Farbe auf. 1—2 *cc* zu viel schaden nicht.

ersten und wiederholt dieses Lösen und Fällen noch einmal. Die vereinigten Auszüge werden mit Essigsäure entschieden sauer gemacht, und der Rückstand im Wasserbade stundenlang getrocknet. Nachdem Essigsäure und Wasser verjagt sind, fügt man so genau wie möglich 10,5 *g* Wasser zu, löst vollständig auf und fällt mit 99,5 *g* Alkohol (spec. Gew. 0,797), welche man vorher abgewogen hat und unter starkem Rühren auf einmal zusetzt. Das Becherglas wird nun unter eine Glocke gestellt, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, worauf man durch etwas Sand, dessen Lage nicht zu dick ist (damit die Flüssigkeit rasch durchgeht) filtrirt. Vom Filtrat wiegt man 100 *g* ab — entsprechend 1000 *g* Wein — verdampft in einem gewogenen geräumigen Becherglase auf 5 *g*, fügt 1 *g* Chlorcalciumlösung (1:2) und 0,5 *g* Ammoniakflüssigkeit zu und fällt mit 230 *g* Alkohol von 0,797 spec. Gew.

Das Becherglas wird, mit einer Glasplatte bedeckt, mehrere Tage lang bei Seite gestellt, da sich der Niederschlag allmählich vermehrt und die Ausscheidung durch den entstehenden kohlensauren Kalk begünstigt wird. Nun wird der Niederschlag, welcher aus bernsteinsaurem, aepfelsaurem, citronensaurem, weinsaurem, kohlensaurem, phosphorsaurem Kalk und Chlorkalium besteht, abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und auf dem Filter mit Wasser behandelt, wobei kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk ungelöst bleiben. Man wäscht vollständig aus, verdunstet die Lösung der Kalksalze, versetzt mit überschüssiger Schwefelsäure und fällt mit Alkohol. Nach 12 Stunden wird filtrirt,*)

---

*) Will man in der Flüssigkeit die Bernsteinsäure qualitativ nachweisen, so verdunstet man den Weingeist, bringt mit Wasser auf 50 *g*, fällt siedend mit Bleizucker im Ueberschuss, filtrirt heiss, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und verdunstet die Lösung nach Zusatz von etwas Salzsäure bis auf einige Tropfen. Diese Lösung, welche die gesammte Bernsteinsäure enthält, gibt gleichwohl die Eisenreaction nicht, weil sie noch einen Extractivstoff enthält, welcher die Fällung des Eisens durch Bernsteinsäure und Alkalien verhindert. Um denselben zu zerstören mischt man den geringen Verdunstungsrückstand mit einigen Messerspitzen Sand, trocknet scharf aus, füllt die Mischung in ein enges Reagensglas, spannt letzteres fast horizontal ein und erhitzt die am Boden befindliche Sandmischung durch ein ganz kleines Flämmchen bis brenzliche Dämpfe sich nicht mehr entwickeln. Die Bernsteinsäure wird hierdurch nicht verändert, höchstens zum Theil sublimirt (falls nicht zu stark erhitzt war), der störende Begleiter derselben aber zersetzt. Nach dem Erkalten zieht man die kohlige Masse mit verdünntem Ammoniak in der Wärme aus, filtrirt, verjagt das freie Ammoniak und erhält nun nach Zusatz von 20 Tropfen essigsaurem Ammoniak und 1 Tropfen basischem Eisenchlorid die bekannte Fällung.

ausgewaschen, der schwefelsaure Kalk auf dem Filter in Wasser gelöst, die Lösung eingedampft und mit oxalsaurem Ammon gefällt. Der oxalsaure Kalk wird in kohlensauren Kalk übergeführt, von dessen Gewicht 0,028 *g* abgezogen und der Rest auf Bernsteinsäure berechnet. 0,028 *g* ist nämlich die Menge des kohlensauren Kalkes, welcher erhalten wird, wenn man aepfelsaures, citronensaures und weinsaures Kali mit Alkohol von 90 Gewichts-Procent mehrere Tage schüttelt, von der Lösung 100 *g* abfiltrirt, mit Chlorcalcium fällt und den Niederschlag glüht. Bei der Fällung des bernsteinsauren Kalkes bleiben etwa 5 *mg* Bernsteinsäure in Lösung, welche als Correctur zugezählt werden müssen.

Hätte man nach dieser Methode die Säuren bestimmt und ein erhebliches Mehr im Vergleich zur Bestimmung der Gesammtmenge der freien Säuren gefunden, so müssten noch gebundene Säuren zugegen sein, wie dies in entsäuerten Weinen, namentlich wenn Kali tartaricum verwendet wurde, der Fall ist.

Gegenüber den Einwendungen von C. Schmitt und C. Hiepe*) gegen die von ihm angegebene Methode zur Bestimmung der Aepfelsäure und der Bernsteinsäure im Wein bemerkt R. Kayser,**) dass eine Zersetzung der Aepfelsäure beim Eindunsten mit Salzsäure nur eintritt, wenn letztere in grossem Ueberschuss vorhanden ist; der Fehler, welchen die Löslichkeit des weinsauren Baryts bedinge, sei nur gering. Bei Fällung der Bernsteinsäure müsse genügend Eisenlösung zugesetzt werden um den Einfluss der die Abscheidung beeinträchtigenden Weinbestandtheile aufzuheben.

Als bestes Mittel zum Ausschütteln der Salicylsäure aus Wein empfiehlt Malenfent***) das Chloroform: 50 *cc* Wein werden mit 20 *cc* desselben gelinde geschüttelt und zum weiteren Nachweis, bezw. zur colorimetrischen Bestimmung, in bekannter Weise verfahren.

Bei Prüfung des Weines auf Kartoffelzucker nach Nessler und Barth†) muss man die gegebenen Vorschriften genau inne halten. V. Egger††) hat nämlich beobachtet, dass die in einem Weine vorhandenen unvergährbaren Stärkezuckerreste ihre Löslichkeit in Alkohol theilweise verlieren, wenn man den Wein zur Extractdicke abdampft;

*) Diese Zeitschrift **21**, 534.

) Repert. d. analyt. Chemie **2, 342.

***) Journ. de Pharm. et de Chim.; Pharm. Centralhalle **24**, 405.

†) Diese Zeitschrift **21**, 53.

††) Archiv für Hygiene, im Separatabdruck eingesandt.

derselbe darf eben nur zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunstet werden.

Beiträge zur Frage des Extractgehaltes der Weine, speciell der Tyroler Weine, von E. Mach,*) sowie solche über Extract- und Farbstoffgehalt der Weine von K. Portele,**) können hier nur erwähnt werden, da sie höchstens bei Beurtheilung analytischer Resultate einmal Werth haben dürften.

Der Farbstoff des Rothweines löst sich nach Versuchen von F. Gantter***) hauptsächlich durch Vermittelung der Säure des Mostes, ohne wesentliche Mitwirkung der übrigen Mostbestandtheile, wobei die Concentration der Säure bei mittlerer Temperatur von Einfluss auf die Menge des gelösten Farbstoffs ist; bei höheren Temperaturen (50—100°) nimmt mit steigendem Säuregehalt die Menge des Farbstoffs nicht mehr zu. Die Menge des in Lösung gehenden Farbstoffes ist bei gleichbleibendem Säuregehalt abhängig von der Temperatur. Den Farbstoff des kaukasischen Rothweins hat Marquis†) isolirt, untersucht und bestimmt. Ich verfehle nicht, auf diese interessante aber im Auszuge nicht gut verwerthbare Arbeit aufmerksam zu machen.

Nachweis fremder Farbstoffe. Behandelt man echten Wein mit Kalkmilch im Ueberschuss, so ist der entstandene Niederschlag meist grünlichgelb, bei Gegenwart von Campechefarbstoff dagegen bläulich. Man rührt nun nach D. Boni††) den abfiltrirten Niederschlag mit etwas Wasser an und versetzt tropfenweise mit so viel verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit wieder eine rothe Farbe anzunehmen beginnt; dann wird absoluter Alkohol zugesetzt und von neuem filtrirt. Das Filtrat färbt sich nun bei Gegenwart von Campeche auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniummolybdat purpurroth, während es bei echtem Wein unverändert bleibt. E. Geissler†††) hat diese Reaction bestätigt.

---

*) Weinlaube **14**, 278 u. f.

) Weinlaube **15, 361.

***) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 1701; vom Verfasser eingesandt.

†) Pharm. Zeitschr. f. Russland **23**, 7 u. f. Siehe auch desselben Autors Arbeit „Ueber die Zersetzung des isolirten Pigments des kaukasischen Rothweins“ (ebendaselbst **23**, 186).

††) Ann di Chim.; durch Pharm. Centralhalle **23**, 593.

†††) Ebendaselbst.

Mit Orseille gefärbter Rothwein soll nach Cotton*) durch folgendes Verfahren rasch und sicher erkannt werden: Der Wein wird mit einem Bleiessigüberschuss gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet. Das Filter nebst Inhalt zerschneidet man in kleine Stücke und wirft diese in eine Mischung von 10 Theilen Salmiakgeist und 90 Alkohol. War der Wein mit Orseille gefärbt, so wird jetzt deren rothviolette Farbe sofort der Flüssigkeit mitgetheilt. Kein einziger der anderen, sonst benutzten, animalischen, vegetabilischen oder Theerfarbstoffe zeigt ein analoges Verhalten. Entweder wird der ammoniakalische Weingeist dann gar nicht, oder erst nach Stunden, oder in anderer Weise gefärbt.

Nach C. H. Wolff**) eignet sich die bekannte Stearinprobe***) vortrefflich zum Nachweise des gewöhnlichen basischen Fuchsins, besonders wenn man die erkaltete gefärbte Stearinschicht abhebt, trocknet, in Amylalkohol löst und spectroskopisch prüft; dagegen färbt Fuchsin (Säurefuchsin, rosanilinsulfosaures Natron) nur in neutraler Lösung das Stearin blauviolett, eine saure Lösung, wie sie im Wein vorliegt, lässt das Stearin ungefärbt.

Seinen früheren Angaben über den Nachweis von Bordeauxroth†) im Weine fügt Ch. Thomas††) noch zu, dass die in dem betreffenden Weine ausgefärbte und sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschene Seide bei Behandlung mit siedendem Wasser eine Lösung erzielen lässt, welche folgende beiden charakteristischen Reactionen geben soll: 1. Schwefelsäure, tropfenweise in grossem Ueberschuss zugesetzt, bewirkt einen Uebergang der Farbe in Violett, 2. Ammoniak bewirkt einen Uebergang in Kastanienbraun. Bei ungefärbtem Naturwein erhält man eine kaum gefärbte Wasserlösung, welche durch Ammoniak grün gefärbt wird.

Bei Fällung der Schwefelsäure als Baryumsulfat in mit Bordeauxroth gefärbtem Weine hält der entstehende Niederschlag hartnäckig den rothen Farbstoff zurück; glüht man den Niederschlag bei sehr allmählich gesteigerter Temperatur, so entwickelt der verbrennende rothe Niederschlag einen aromatischen, zugleich an Naphtalin und Nitrobenzol er-

---

*) Bull. de Pharm. de Lyon; durch Pharm. Ztg. **29**, 221.

) Repert. der analyt. Chemie **2, 194.

***) Diese Zeitschrift **19**, 226.

†) Rosanilinsulfosaures Natron; siehe diese Zeitschrift **21**, 431; **22**, 122.

††) Répert. de Pharm. **10**, 497; Archiv d. Pharm. **221**, 305.

innernden Geruch. Aluminiumsulfat und Ammoniumcarbonat geben bei Färbung mit Bordeauxroth einen schön violetten Lack, dagegen wird bei der Reaction mit Tannin und Gelatine solcher Wein wie Naturwein entfärbt, falls eine ausreichende Menge Gelatine zugesetzt war.

Ein anderes, gleichfalls unter dem Namen Bordeauxroth in den Handel kommendes Weinfärbemittel, das Rouge végétal, ist von Guichard*) als Naphtalinfarbstoff**) erkannt worden. Derselbe ist mit tief rother Farbe löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol und Amylalhohol, unlöslich in Aether. Schwefelsäure färbt die verdünnte Lösung violettroth, die concentrirte blauviolett, letztere nimmt beim Verdünnen die ursprüngliche rothe Farbe an. Ammoniak ändert die Farbe nicht, Kali und Natron bräunen sie. Nach Ch. Thomas***) erkennt man den Farbstoff (bis 20 *cg* im Liter) sicher, wenn man unappretirte Flockseide in bekannter Weise†) ausfärbt, abpresst und trocknet. Echter Wein färbt die Seide mehr oder weniger tief violettlila und die Farbe geht auf Zusatz von Ammoniak in eine grüne Nüance über (jedenfalls zeigt die abtropfende Flüssigkeit die grüne Farbe). Das Rouge végétal schlägt sich dagegen granatroth auf der Seide nieder, die Färbung wird durch Ammoniak in Braun übergeführt. Bei einem Gehalte von nur 5 *cg* im Liter soll die Färbung für ein geübtes Auge noch deutlich erkennbar sein. Alaunhaltige Kreide wird durch Naturwein violettgrau, durch solchen gefärbten Wein roth gefleckt. Carl Amthor††) emfiehlt zum Nachweis desselben Farbstoffes den entgeisteten und eventuell concentrirten Wein†††) mit Schwefelsäure stark anzusäuern, mit Aether auszuschütteln und den ätherischen Auszug über einem Wollfaden verdunsten zu lassen. Letzterer wird bei Gegenwart des Farbstoffs ziegelroth, durch Ammoniak in Violett, dann in Missfarbig übergehend. Nimmt man statt des Aethers Essigäther, so wird der Faden schön rosaroth, durch Ammoniak violett. Schüttelt man 100 *cc* eines Weines, in wel-

---

*) Journ. de Pharm. et de Chim. **5**, 517; durch Pharm. Centralhalle **23**, 280.

) Reactionsproduct von Diazonaphtalinchlorid auf eine alkalische Lösung von Naphtolsulfosäure. Bezüglich Nachweisung von Naphtalinfarbstoffen vergleiche auch die Angaben von F. König in Asti und von R. Portele (Weinlaube **16, 176).

***) Répert. de Pharm.; durch Pharm. Centralhalle **23**, 280.

†) 20 *cg* Seide und 20 *cc* Wein werden 6—8 Minuten bei Wasserbadwärme in einer Porzellanschale stehen gelassen.

††) Repert. der analyt. Chemie; vom Verfasser eingesandt.

†††) 100 *cc*.

chem man Fuchsin oder Rouge végétal constatiren will, mit Amylalkohol, so wird letzterer bei Anwesenheit beider Farbstoffe roth gefärbt. Die rothe Lösung wird, falls Fuchsin vorliegt, durch gelindes Erwärmen mit Ammoniak gänzlich entfärbt; Essigsäure ruft die Färbung wieder hervor. Ist Rouge végétal zugegen, so färbt Ammoniak vorübergehend violett, beim Schütteln und gelinden Erwärmen wird der Farbstoff dem Amylalkohol durch die Ammoniakflüssigkeit völlig entzogen, letztere färbt sich braunroth bis dunkel feuerroth. Setzt man nun Essigsäure zu, so wird die Flüssigkeit im Gegensatz zur Fuchsinlösung fast gänzlich entfärbt. Die rothe Amylalkohollösung hinterlässt beim Verdunsten einen schön rothen Rückstand, welcher durch Ammoniakdämpfe vorübergehend violett wird.

Teinte bordelaise, ein gleichfalls aus Frankreich eingeführtes Weinfärbemittel, ist nach Amthor nichts weiter als eingedickter und vergohrener Heidelbeersaft. Bezüglich der Untersuchung der Teinte gros noir oder Cleve'sches Pulver kann hier nur auf die Angaben von F. König*) (Asti) und Comboni*) verwiesen werden.

A. Dupré hatte früher**) eine Methode zur Untersuchung des Weines auf fremde Farbstoffe angegeben, welche darauf beruhte, dass Weinfarbstoff in einen Leimwürfel von 5 % Gelatinegehalt nur schwer eindringt, während die zur künstlichen Weinfärbung verwendeten Farbstoffe leicht in den Gelatinewürfel eindringen. Der Verfasser trägt nach,***) dass er in neuerer Zeit die Würfel aus einer Gallerte von 10 *g* trockner Gelatine und 90 *g* Wasser†) schneide, weil sie in diesem Verhältniss auch im Sommer nicht so zum Zerfliessen geneigt seien. Nur Alkannaroth (in den früheren Publicationen irrthümlich Ratanhiaroth bezeichnet) dringt ebensowenig in den Gelatinewürfel ein, wie Weinfarbstoff, unterscheidet sich von demselben jedoch durch sein Absorptionsspectrum und das bekannte Verhalten gegen Ammoniak. Dringt ein Farbstoff in den Gelatinewürfel ein, so wird die spectroskopische Untersuchung einer aus der Mitte des Würfels geschnittenen Scheibe,

*) Weinlaube **15**, 559. Bei der bekannten Methode des Nachweises von Fuchsin nach F. König (diese Zeitschrift **20**, 459) stören die Naphtalinfarbstoffe nicht.

) Siehe diese Zeitschrift **18, 497; **21**, 430.

***) Journal of the Chem. Soc. **37**, 572. — Chemical News **41**, 269.

†) In einigen Fällen erwies sich eine 10 % Glycerin enthaltende Gallerte zweckmässig; dieselbe besitzt den Vortheil grösserer Haltbarkeit.

in welcher die einzelnen Farbentöne sehr rein auftreten, bessere Resultate geben, als die spectroskopische Untersuchung des Weines selbst. Den früher aufgezählten Farbstoffen, welche leicht in den Gelatinewürfel diffundiren, fügt Verfasser jetzt noch zu: Die Farbstoffe von Althaea rosea, Dianthus Caryophyllus, Heidelbeeren, rothen sauren Kirschen und schwarzen Kirschen, Clematis, Preisselbeeren, rothen Johannisbeeren, schwarzen Johannisbeeren, Hollunderbeeren, Himbeeren, Klatschrosen, Ratanhiawurzel, Saffran, Erdbeeren.

Eine Bestimmung des Oenolins und Oenotannins bewirkt F. Jean*) mit Hülfe der von ihm früher angegebenen Jodmethode,**) bezüglich deren praktischer Anwendung hier jedoch nur auf das sehr ausführliche Original Bezug genommen werden kann.

Zur Bestimmung der gerbstoffartigen Substanzen im Wein verwendet Aimé Girard***) gewaschene und gebleichte, aber noch nicht mit Oel polirte Darmsaiten †) (am besten Violin-D-Saiten erster Güte). Nachdem man in einer Probe von circa 1 *g* die Trockensubstanz bestimmt hat, werden für Rothweine††) 5 *g*, für Weissweine 3 *g* genau abgewogen, 4 bis 5 Stunden in Wasser quellen gelassen, aufgedreht und das Bündel der einzelnen Fäden mit 100 *cc* Wein 24—48 Stunden lang macerirt. Nach dieser Zeit ist aller Gerb- und Farbstoff des Weines an die thierische Membran abgegeben, der Wein erscheint in Folge dessen farblos und gibt mit Eisenchlorid keine Reaction. Die gegerbten und gefärbten Saiten werden alsdann 2—3 mal mit Wasser gewaschen, erst bei 30—40°, schliesslich bei 100—102° getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme entspricht der Menge der vorhanden gewesenen gerbstoffartigen Substanzen. Schliesslich dürfte hier noch die Arbeit von Marquis†††) über die quantitative Bestimmung der Weingerbsäure und ihre chemischen Reactionen verglichen mit denen der Galläpfelgerbsäure im Rothwein zu erwähnen sein, welche schätzbares Material enthält, ohne jedoch direct verwerthbar zu sein.

Dasselbe gilt von den Beiträgen über das Gypsen der Weine

---

*) Comptes rendus **93**, 966. Bezüglich eines abgekürzten Verfahrens desselben Autors siehe daselbst **94**, 735.

) Vergleiche diese Zeitschrift **16, 123.

***) Comptes rendus **95**, 185; siehe auch Pharm. Centralhalle **23**, 587.

†) bezogen von Thibouville-Lamy.

††) bei hohem Gerbstoffgehalt muss der Wein mit Wasser verdünnt werden.

†††) Pharm. Zeitschr. f. Russland **22**, 641.

von P. Pichard,*) Bérard,**) Magnier de la Source***) und Carles,†) welch' letzterer auch das Entgypsen der Weine mit den bekanntlich giftigen Barytsalzen zur Sprache bringt. Entgypste Weine sind fast stets barythaltig.

Wird Schwefelsäure dem Weine zugefügt, so dass die Menge derselben nur gerade ausreichend ist zur Zersetzung des im Weine vorhandenen Weinsteins, so bleibt nach Versuchen und Erwägungen von A. und D. Gibertini††) ein Theil der Schwefelsäure stets frei. Die Verfasser schliessen hieraus, dass ein Wein, in welchem freie Schwefelsäure nicht nachweisbar ist, überhaupt keinen Zusatz von solcher erhalten hat. Zur Prüfung von Wein (oder Essig) auf freie Schwefelsäure lässt E. Pollacci†††) die Flüssigkeit nach Art der bekannten Nessler'schen Probe durch Filtrirpapierstreifen aufsaugen, trennt nach 24—36 Stunden die oberen Enden der Streifen, an welchen eine Concentration der Flüssigkeit durch Verdunstung stattgefunden hat, ab und extrahirt mit Aether. Der Verdunstungsrückstand des letzteren ist dann weiter zu prüfen.

Der Merkwürdigkeit halber mag erwähnt werden, dass A. Barthelemy§) in dem Weine eines Winzers Arsen gefunden hat, welches durch die zum Auswaschen (Reinigen) der leeren Fässer verwendete Schwefelsäure in den Wein gekommen sein soll.

Ueber Rübenwein haben A. Brin§§) und J. Lefort§§§) gearbeitet, doch enthalten diese Arbeiten nichts direct Analytisches. Analysen von Beeren-Obstweinen, welche J. Moritz*†) ausgeführt hat, sowie ein Vortrag von E. List**†) über Süssweine und die von Ber-

---

*) Comptes rendus **96**, 792; Moniteur scientifique [3. série] **13**, 406.

) Chemical News **48, 22.

***) Moniteur scientifique [3. série] **14**, 203.

†) Journ. de Pharm. et Chim.; durch Journ. of the Chemical Society **42**, 1336; Répert. de Pharm. **10**, 257; durch Arch. d. Pharm. **220**, 776.

††) Annali di Chimica appl. alla Farm. ed alla Medic. **77**, 16; Archiv d. Pharm. **221**, 861.

†††) Deutsch-amerikan. Apotheker-Zeitung **4**, 445.

§) Comptes rendus **97**, 752; Moniteur scientifique [3. série] **13**, 1062.

§§) Dingler's polyt. Journ. **248**, 293.

§§§) Journ. de Pharm. et Chim. [5. série] **5**, 581; durch Journ. of the Chem. Society **42**, 1336.

*†) Chemiker-Zeitung **7**, 1009.

**†) Süssweine, Hamburg, Voss, 1884; vom Verfasser eingesandt.

elot*) ausgeführten Untersuchungen einiger sehr alter Weine können
›r ebenfalls nur erwähnt werden, da sie neue Untersuchungsmethoden
:ht bringen. Das Gleiche gilt bezüglich der Aufsätze von H. Fleck**)
er die Analyse des Weines in ihrer Bedeutung für die Weinindustrie
d von Nessler***) über die Beurtheilung von Wein auf Grund ana-
ischer Daten.

Bestimmung der Härte des Wassers. Bei Ausführung zahl-
icher Härtebestimmungen mit Seifelösung wird das erforderliche
hütteln lästig. G. Loges†) vermeidet dasselbe, indem er durch ein
ı Ende zur vielfach und fein durchlöcherten Kugel ††) sich erweitern-
s Messingrohr von circa 4 *mm* lichter Weite und 15 *cm* Länge, wel-
es oben einen rechtwinkligen Ansatz von circa 5 *cm* Länge trägt,
ıen kräftigen, möglichst gleichmässigen Luftstrom treibt. Lässt man
n den Luftstrom durch das zu untersuchende Wasser treten und
)pfelt gleichzeitig die Seifenlösung zu, so verräth sich ein Ueberschuss
letzterer sofort durch ein plötzliches Steigen des Schaumes bis über
n Rand des das Untersuchungsobject enthaltenden Becherglases.†††)
ıtfernt man die Kugel aus dem Wasser, so sinkt der Schaum sofort
sammen; wird durch ein zweites Anblasen wieder der hochsteigende
haum erzeugt, so ist die Reaction als beendet anzusehen. Man kann
ɜ Seifenlösung rasch zufliessen lassen, da man bei einiger Uebung
nau erkennt, ob die Reaction sich ihrem Ende nähert. Diese Blase-
ɜthode gibt bei Bestimmung der Gesammthärte etwas niedrigere Re-
ltate als die Schüttelmethode, wahrscheinlich weil bei letzterer der
ife zersetzende Kohlensäuregehalt des Wassers voll zur Wirkung kommt,
ihrend bei ersterer die Kohlensäure durch den Luftstrom entfernt
rd. Bei Bestimmung der bleibenden Härte fallen denn auch die Re-
ltate der Schüttelmethode und der Blasemethode gleich aus.

Ueber die Untersuchung von Soldatenbrod hat W. Lenz§) seine
·fahrungen mitgetheilt. Da die Abhandlung analytisch Neues nicht
ingt, kann hier nur auf dieselbe verwiesen werden.

*) Annales de Chimie et de Physique [5. série] **12**, 413; **18**, 390.

) Repert. für analyt. Chemie **2, 260.

***) ebendas. **4**, 33.

†) Chemiker-Zeitung **8**, 69.

††) Der Durchmesser der Kugel beträgt etwa 10 *mm*; dieselbe besitzt in
ıichmässiger Vertheilung etwa 30 äusserst feine Bohrungen.

†††) Verfasser arbeitet nach Boutron und Boudet mit 40 *g* Untersuchungs-
ject; die Flüssigkeitsschicht soll in dem Becherglase 2—3 *cm* hoch sein.

§) Chemiker-Zeitung **8**, 322.

Die Untersuchung des Liebig'schen Fleischextractes wird nach R. Sendtner*) im hygienischen Institut zu München in folgender Weise vorgenommen: Zur Aschebestimmung wird 1 *g* Fleischextract in einer Platinschale verkohlt und dann weiss gebrannt. Die Trockensubstanz ergibt sich durch 36stündiges Trocknen von 2 *g* Extract bei 100° C. Zur Alkoholextractbestimmung werden 2 *g* der Probe, in 9 *cc* Wasser gelöst, mit 50 *cc* Weingeist von 93° Tr. gefällt. Der starke Niederschlag, welcher sich fest an's Glas ansetzt, wird nach dem Abgiessen der Lösung mit Weingeist von 80° Tr. ausgewaschen, die vereinigten Alkoholauszüge verdunstet und der Rückstand 6 Stunden lang bei 100° C. getrocknet. Unverfälschtes Fleischextract enthält 22—25 % Asche, 16—21 % Wasser und 56—65 % Alkoholextract.

Die Analyse von Wolframstahl und Wolframeisen**) bewirkten L. Schneider und F. Lipp***), indem sie die unter Wasser befindliche Probe nach und nach mit der doppelten Menge Brom übergossen, gelinde erwärmten, dann mit Salpetersäure versetzten, trockneten, die Operation wiederholten und schliesslich in verdünnter Salpetersäure lösten. Um das in der zurückbleibenden Kieselsäure und Wolframsäure noch enthaltene Eisenoxyd abzuscheiden wird mit Soda geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Salpetersäure zur Trockne gedampft und das abgeschiedene Gemisch von Wolframsäure und Kieselsäure gewogen. Zur Trennung beider genügt nicht die von Cobenzl empfohlene Behandlung mit Ammoniak, weil einerseits letzteres etwas Kieselsäure löst, andrerseits nicht unbeträchtliche Mengen Wolframsäure bei der Kieselsäure zurückbleiben. Auch Eisen löst sich hierbei mit der Wolframsäure auf, falls es nicht vorher durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollkommen entfernt wurde. Zur Trennung der beiden Säuren schmilzt man dieselben am besten mit der fünffachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali bis die in derselben sichtbaren Flocken von Wolframsäure völlig verschwunden sind. Die hiernach erkaltete Schmelze behandelt man mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, wobei Wolframsäure in Lösung geht, während Kieselsäure

*) Archiv f. Hygiene **1**, 511; Chemiker-Zeitung **8**, 457.

) Vergleiche diese Zeitschrift **20, 300.

***) Berg- u. Hüttenmänn. Jahrbuch 1884, S. 34; durch Dingler's polyt. Journ. **252**, 518.

zurückbleibt. Das Gewicht der letzteren, vom Gesammtgewichte beider Säuren abgezogen, gibt das Gewicht der Wolframsäure. In der auf diese Weise erhaltenen Kieselsäure lassen sich durch Flusssäure keine fremden Beimengungen nachweisen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Wolframstahle*) gelingt durch Behandeln mit Kupferchlorid und Verbrennen des Rückstandes im Sauerstoffstrome. Das von den Verfassern analysirte Wolframeisen**) dagegen wurde durch Kupferchlorid nicht angegriffen; der Kohlenstoffgehalt desselben wurde durch directes Verbrennen im Sauerstoffgase bestimmt.

Ueber die Analyse von Versilberungsbädern macht Georg Buchner***) Angaben. Zur Bestimmung des Kaliumcarbonates verdünnt man das Silberbad, fällt mit Chlorcalcium und filtrirt den gefällten kohlensauren Kalk sofort oder nach ganz kurzer Zeit ab. Lässt man die Fällung mit der Flüssigkeit bis zum Krystallinischwerden des Niederschlages stehen, so fallen die Resultate — wahrscheinlich durch Abscheidung von Cyancalcium — zu hoch aus. Das Silber wird bestimmt, indem man 10 *cc* des Bades mit Schwefelammonium ausfällt, nach dem Absitzen das Schwefelsilber sammelt, nach dem Auswaschen den noch feuchten Niederschlag in verdünnter Salpetersäure löst, die Lösung auf 100 *cc* bringt und 20 *cc* nach Volhard titrirt. Durch Fällen des Cyansilbers aus dem Bade mittelst einer Säure erhält man ungenaue Resultate. Der Gehalt an freiem Cyankalium wird am besten in 10 *cc* des Bades, welche mit 100 *cc* Wasser verdünnt sind, durch $^1/_{100}$ Silberlösung titrimetrisch nach Liebig ermittelt. Die Menge des gebundenen Cyankaliums entspricht dem bestimmten Silber.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Kartoffelstärke wiegt Saare†) 100 *g* des Untersuchungsobjectes ab, spült dieselben in einen 250 *cc*-Kolben, füllt bei 17,5 ° C. zur Marke auf, wiegt und zieht das Gewicht des leeren, trocknen Kolbens ab. Aus der erhaltenen Differenz findet man den Wassergehalt der Stärke mit Hülfe der folgenden Tabelle.

---

*) 11,028 % Wolfram.

**) 28,181 % Wolfram.

***) Chemiker-Zeitung **8**, 449.

†) Zeitschr. f. Spiritusind. **7**, 550; Chemiker-Zeitung **8**, 934.

Gefundenes Gewicht	Wassergehalt der Stärke	Gefundenes Gewicht	Wassergehalt der Stärke	Gefundenes Gewicht	Wassergehalt der Stärke	Gefundenes Gewicht	Wassergehalt der Stärke	Gefundenes Gewicht	Wassergehalt der Stärke
g	%	g	%	g	%	g	%	g	%
289,40	0	284,25	13	279,15	26	274,05	39	268,90	52
289,00	1	283,90	14	278,75	27	273,65	40	268,50	53
288,60	2	283,50	15	278,35	28	273,25	41	268,10	54
288,20	3	283,10	16	278,00	29	272,85	42	267,75	55
287,80	4	282,70	17	277,60	30	272,45	43	267,35	56
287,40	5	282,30	18	277,20	31	272,05	44	266,95	57
287,05	6	281,90	19	276,80	32	271,70	45	266,55	58
286,65	7	281,50	20	276,40	33	271,30	46	266,15	59
286,25	8	281,10	21	276,00	34	270,90	47	165,75	60
285,85	9	280,75	22	275,60	35	270,50	48		
285,45	10	280,35	23	275,20	36	270,10	49		
285,05	11	279,95	24	274,80	37	269,70	50		
284,65	12	279,55	25	274,40	38	269,30	51		

Gelatineprobe. Nach Vogel*) setzt man zu einer 10 procentigen Silbernitratlösung Ammoniak bis zur Lösung des Niederschlages und mischt diese Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum der zu prüfenden Gelatinelösung. Letztere wird durch Schmelzen der gequollenen Gelatine erhalten. Ist die Gelatine nicht rein, so färbt sich die Mischung gelb bis braun, andernfalls ist sie zum Emulsioniren gut.

Die Futteranalyse, wie sie in der agricultur-chemischen Versuchsstation von Newyork ausgeführt wird, folgt nach S. Moulton Babcock**) zwar dem üblichen Gange, bietet jedoch einzelne Abweichungen, welche die Arbeit sehr erleichtern und abkürzen; ich will versuchen diese letzteren hier hinreichend ausführlich für praktische Verwendung wiederzugeben. Bei Bestimmung der Trockensubstanz wird nicht länger (100° C.) getrocknet, als zur Erzielung einer für praktische Zwecke ausreichenden Gewichtsconstanz nothwendig ist. Durch längeres Trocknen kann ein Theil des Fettes in Aether unlöslich werden. So ergab eine Probe Roggenmehl nach 30 stündigem Trocknen 5,84 % Aetherextract, nach 7 tägigem Verweilen im Trockenkasten 5,14 und nach 30 tägigem 3,45 % desselben; eine andere Probe liess nach 30 Stunden Trockenzeit 5,87 %, nach 30 Tagen 3,21 %, nach 40 Tagen 1,80 % Aetherextract gewinnen. Zur Bestimmung des Aetherextractes wird im Boden eines 10 *cm* langen

*) Phot. Mitth. **21**, 22; durch Chemiker-Zeitung **8**, 605.

**) Second annual report of the board of control of the Newyork Agricultural Experiment Station for the year 1883. Albany 1884 S. 163; vom Verfasser eingesandt.

und 2 *cm* weiten Reagircylinders ein etwa 3 *mm* Durchmesser besitzendes Loch geblasen, über demselben ein Asbestfilter zubereitet und 2—3 *g* Substanz auf diesem Filter mit Aether in einem der bekannten Apparate extrahirt. Unter dem Abfluss der Aetherlösung verhindert ein Bäuschchen entfetteter Wolle den Durchgang etwa mitgerissener Asbestpartikelchen. Der entfettete Rückstand dient nach Verjagung des Aethers zur Bestimmung der Rohfaser. Er wird mit dem Asbest des Filters in bekannter Weise mit Säure gekocht, die Lösung durch ein Asbestfilter abgegossen, der Rückstand gewaschen, sammt dem benutzten Filter mit Alkali erhitzt,*) mit Hülfe eines Gooch'schen Tiegels**) ohne Anwendung einer Luftpumpe filtrirt. Der Rückstand wird mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen, getrocknet, gewogen, verascht und wieder gewogen. Die Differenz vor und nach dem Veraschen entspricht dem Gewicht der Rohfaser.

Die Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Lupinen hat G. Baumert***) studirt, ohne jedoch diese Studien durch Ausarbeitung einer entsprechenden Methode abgeschlossen zu haben. Ich kann daher hier nur auf das Original Bezug nehmen.

Das Verhalten des Eisessigs gegen einige Fette und Schmieröle gibt nach E. Valenta†) werthvolle Anhaltspunkte bei Untersuchung derselben. Mischt man in einem Reagircylinder gleiche Theile eines Fettes und Eisessig unter Erwärmen, so lösen sich vollkommen bei gewöhnlicher Temperatur (15—20° C.): Olivenkernöl und Ricinusöl. Zwischen 23° und der Siedetemperatur des Eisessigs lösen sich vollkommen oder fast vollkommen: Palmöl, Lorbeeröl, Muscatbutter, Cocosnussöl, Palmkernöl, Illipeöl, Olivenöl, Cacaobutter, Sesamöl, Kürbiskernöl, Mandelöl, Cottonöl, Rüllöl, Arachisöl, Aprikosenkernöl, Rindstalg, amerikanisches Knochenfett, Leberthran und Presstalg. Zur Unterscheidung der einzelnen Fette dieser Gruppe wurden gleiche Volumina Fett und Eisessig in einem Probirröhrchen langsam unter Umschütteln bis zur völlig klaren Lösung erwärmt, hierauf abkühlen gelassen und nun mit Hülfe eines in der Flüssigkeit befindlichen Thermometers diejenige Temperatur ermittelt, bei welcher sich die klare Lösung zu trüben beginnt. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

*) falls die Flüssigkeit zu sehr stossen sollte, im Wasserbade.
) Diese Zeitschrift **19, 333.
***) Chemiker-Zeitung **8**, 137, 195.
†) Dingler's polyt. Journ. **252**, 296.

Nr.	Name des Fettes.	Dichte bei 15°	Lösung in gleichen Th. Eisessig (D = 1,0562) trübt sich bei	Anmerkung.
			Pflanzenfette.	
1	Palmöl	—	23°	Frisches Fett, von der Brünner Kerzenfabrik bezogen.
2	Lorbeeröl	—	26 bis 27°	Altes, ranziges Fett aus der Laboratoriumssammlung.
3	Muscatbutter . .	—	27°	Von J. Stettner in Triest bezogen.
4	Cocosnussöl . . .	—	40°	Aus der Laboratoriumssammlung.
5	Palmkernöl . . .	—	48°	Altes, ranziges Fett, aus dem englischen Handel.
6	Illipeöl	0,9175	64,5°	Im Laboratorium aus den Samen der Bassia longifolia gewonnen.
7	Grünes Olivenöl .	0,9173	85°	Oel zweiter Pressung, enthält wahrscheinlich Olivenkernöl in nicht unbedeutender Menge.
8	Cacaobutter . . .	—	105°	Von J. Stettner bezogen.
9	Sesamöl	0,9213	107°	Desgleichen.
10	Kürbiskernöl . .	0,9241	108°	Rohes Oel ungar. Herkunft.
11	Mandelöl	0,9186	110°	Aus süssen Mandeln bereitet, von J. Stettner bezogen.
12	Cottonöl	0,9228	110°	Von J. Stettner bezogen.
13	Rüllöl	0,9248	110°	Rohes Oel aus Ungarn.
14	Olivenöl (gelb) . .	0,9149	111°	Oel erster Pressung, von J. Stettner bezogen.
15	Arachisöl	0,9193	112°	Desgleichen.
16	Aprikosenkernöl .	0,9191	114°	Desgleichen.
			Thierische Fette.	
17	Rindstalg . . .	—	95°	Aus dem italien. Handel.
18	Amerikanisches Knochenfett . .	—	90 bis 95°	Sehr schöner harter Talg.
19	Leberthran . . .	—	101°	Aus der k. k. Hofapotheke in Wien bezogen.
20	Presstalg	—	114°	Schmelzpunkt 55,8°. Sehr hart und rein.

Unvollkommen lösen sich bei Siedetemperatur des Eisessigs: Rüböl, Rapsöl, Hederichöl (Cruciferenöle).

Verfasser bemerkt schliesslich, dass Eisessig von 50—60° ein gutes Mittel zur Prüfung von Mineralölen auf Harzöle ist; erstere sind in demselben sehr wenig, letztere leicht löslich.

Ferrum pulveratum. Die Pharmokopöe schreibt vor, dass 2 *g* ihres Eisenpulvers mit einem Gemisch aus je 15 *g* Wasser und Salzsäure ein Wasserstoffgas entwickeln sollen, welches mit 50 procentiger Silbernitratlösung getränktes Filtrirpapier nicht sofort gelb oder braun färbt. Der gewöhnlichen Annahme zufolge sollen durch diese Reaction Schwefel, Arsen, Phosphor angezeigt werden. Schlickum*) hat nun gezeigt, dass Eisen, welches frei von Schwefel, Arsen und Phosphor war, das Silberpapier (nach einiger Zeit) gelb färbte. Diese Färbung rührt von der Einwirkung der aus käuflichem Eisenpulver entwickelten Kohlenwasserstoffe her. Letztere färben concentrirte Silberlösung gelb, verdünnte braun bis schwarz. Wird der durch dieselben erzeugte gelbe Fleck mit Wasser befeuchtet, so färbt er sich zunächst nur hochfarbiger gelb, erst nach 4—6 Stunden erfolgt Schwärzung. Durch Arsenwasserstoff gelb gefärbtes Silbernitratpapier färbt sich, mit Wasser befeuchtet, sofort dunkel.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Die Bestimmung des Harnstoffs und des Gesammtstickstoffs im Harn bildet Gegenstand mehrerer vorliegenden Mittheilungen. H. Braun**) untersuchte den Einfluss, welchen zwei von früheren Untersuchern wenig berücksichtigte Fehlerquellen auf das Resultat der Harnstofftitrirung nach Liebig ausüben, nämlich die Vernachlässigung der Neutralisation und die Verwendung freie Säure enthaltender Quecksilberlösungen. Nach seinen Erfahrungen an Harnstofflösungen von bekanntem Gehalt verursacht die Unterlassung der Neutralisation nach erfolgtem Zusatz der Quecksilbernitratlösung bei einem Gehalt unter 2,5 % keinen erheblichen

*) Pharm. Zeitung **29**, 2; Chemiker-Zeitung **8**, 122.

) Archiv für die gesammte Physiologie von E. Pflüger **35, 277.

Fehler — derselbe beträgt im Mittel etwa 0,4 % des gesammten Harnstoffs — wohl aber bei höherer Concentration, namentlich, wenn man sich bei der Berechnung der Liebig'schen Correctur bedient. Die Differenz der berechneten und der wirklich vorhandenen Harnstoffmenge stieg in Braun's Versuchen mit der Concentration bis 6,35 %, während sich bei Unterlassung der Correctur der Fehler erheblich kleiner herausstellte. Ein Gehalt der Quecksilbernitratlösung an freier Säure zeigte bei rascher Ausführung der Titrirung nur insofern Einfluss auf das schliessliche Resultat, als es zum Zustandekommen der Endreaction eines etwas grösseren Zusatzes der Quecksilberlösung bedurfte. Dabei machte sich jedoch der Umstand in hohem Grade störend bemerkbar, dass bei irgend längerer Dauer der Titrirung die Endreaction erheblich früher zum Vorschein kam, so dass die ersten Titrirungen mit grosser Unsicherheit behaftet waren. So gab dieselbe Harnstofflösung bei Anwendung einer sauren Quecksilberlösung einerseits bei rascher Ausführung der Bestimmung die Endreaction auf Zusatz von 17,5 *cc*, andererseits aber, wenn mit der Entnahme der Probe 5 Minuten gewartet wurde, schon auf Zusatz von 14 *cc*. Diese aus dem Einfluss der Zeit hervorgehende Unsicherheit liess sich auch bei Anwendung keine freie Säure enthaltender Lösungen wahrnehmen, erwies sich aber bei regelrechter Ausführung der Titrirung als ohne Einfluss auf das Resultat. Bekanntlich hat Pflüger*) vor einiger Zeit durch zahlreiche Versuche den Beweis erbracht, dass das Liebig'sche Titrirverfahren unter bestimmten Bedingungen zur genauen Bestimmung des Harnstoffs in reinen Harnstofflösungen völlig geeignet ist. Ob es bei Anwendung auf den Harn ein Gleiches leistet, oder aber, ob es hier ein Maass für den gesammten Stickstoff des Harns abgeben kann, blieb noch zu untersuchen. Karl Bohland**), welcher sich auf Pflüger's Veranlassung mit letzterer Frage beschäftigt hat, gelangt auf Grund zahlreicher vergleichender Bestimmungen, bei denen der Stickstoff einerseits auf Grund der Liebig-Pflüger'schen Titrirung berechnet, andererseits direct nach Dumas gemessen wurde, zu einem negativen Ergebniss. Unter 63 Versuchen wurden nur zweimal gut übereinstimmende Werthe erhalten; in allen übrigen Fällen berechnete sich aus der Titrirung mehr Stickstoff, und zwar bis zu 11,3 % der vorhandenen Menge. Dieses Plus war bei Menschenharn und Harn von Hunden, die gemischtes Futter erhielten,

*) Diese Zeitschrift **19**, 375.

) Archiv für die gesammte Physiologie von E. Pflüger **35, 199.

auffällig grösser, als bei Harn von auf Fleischkost gesetzten Hunden, fehlte jedoch auch hier nur ausnahmsweise.

Nach diesen Resultaten kann die Harnstofftitrirung nach Liebig nicht als genügend genau für auf Exactheit Anspruch erhebende Untersuchungen angesehen werden. An ihrer Stelle empfehlen E. Pflüger und K. Bohland*), wie bereits früher Petri und Lehmann**), das Verfahren von Kjeldahl zur Bestimmung des Gesammtstickstoffes im Harn. Dasselbe gibt, wie aus von ihnen mitgetheilten Vergleichsbestimmungen hervorgeht, mit der Verbrennung nach Dumas trefflich übereinstimmende Zahlen, und zwar auch dann, wenn es durch Unterlassen der Oxydation mit Kaliumpermanganat vereinfacht wird. Pflüger und Bohland beschreiben ihre Modification des Kjeldahl'schen Verfahrens, wie folgt: »5 *cc* Harn von mittlerer Concentration werden aus einer Bürette in eine ungefähr 300 *cc* haltende Erlenmeyer'sche Kochflasche abgemessen, mit 10 *cc* englischer und 10 *cc* rauchender Schwefelsäure versetzt und auf einem Drahtnetz über einer grossen Bunsen'schen Flamme so lange erhitzt, bis das Wasser und die sich bildenden Gase verjagt sind. Hat die durch den Schwefelsäurezusatz anfangs schwarz gewordene Flüssigkeit einen braunen Farbenton angenommen, so macht man die Flamme klein, so dass nur von Zeit zu Zeit schwache Stösse kommen. Das Erhitzen nimmt 25—30 Minuten in Anspruch und die Flüssigkeit wird zuletzt hellgelb.

Nun entfernt man die Flamme, lässt abkühlen, verdünnt mit Wasser auf circa 200 *cc*, kühlt wieder ab und bringt das Ganze in eine circa $^3/_4$ *l* fassende Kochflasche. Nachdem man 80 *cc* Natronlauge (1,3 spec. Gewicht) hinzugefügt hat, verschliesst man rasch mit dem Stopfen und destillirt. Die vorzulegende titrirte Schwefelsäure misst man am besten in eine ungefähr 400 *cc* fassende Kochflasche ab und sorgt dafür, dass das Ammoniak zuführende Rohr in der Vorlage immer möglichst nahe dem Niveau der Säure ausmündet. Sicherer ist es, die grössere Vorlage mittelst eines Glasrohres noch mit einer kleineren, ebenfalls titrirte Schwefelsäure enthaltenden Kochflasche zu verbinden und erst aus dieser ein Rohr in die atmosphärische Luft ausmünden zu lassen. Um zu erfahren, ob alles Ammoniak sich in der Vorlage befindet, lüftet man vorsichtig den Stopfen der Vorlage, bringt mittelst einer Pincette einen Streifen Lackmuspapier an das Ammoniak zuführende Rohr und sieht

*) Archiv für die gesammte Physiologie von E. Pflüger **35**, 454.

) Diese Zeitschrift **23, 596.

zu, ob das abfliessende Destillat den Streifen noch bläut. Die vorgelegte Schwefelsäure wird schliesslich mit einer äquivalenten Natronlauge zurücktitrirt. Die ganze Analyse lässt sich in einer Stunde ausführen.

Zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Harn empfiehlt ferner W. Camerer*) die Verbrennung mit Natronkalk in folgender Form. Eine dünnwandige, etwa 7 *cm* lange, an einem Ende kurz abgeschmolzene Glasröhre, deren Gewicht, sammt dem eines zu ihr passenden Paraffindeckels, bekannt ist, wird mit Harn (5—7 *cc*) bis 2—3 *mm* vom Rande gefüllt, mit dem Paraffindeckel durch Anschmelzen gut verschlossen und nochmals gewogen. Die Beschickung des Verbrennungsrohres, welches um etwa 10 *cm* länger sein muss, als bei der gewöhnlichen Verbrennung, geschieht in der Art, dass erst eine ungefähr 8 *cm* lange Schicht Natronkalk, sodann das Harngefäss, sein mit Paraffin verschlossenes Ende der Mündung des Verbrennungsrohres zugewendet, sodann wieder Natronkalk und schliesslich der Asbestpfropf eingebracht wird. Nach Ansetzen des Absorptionsapparates wird die Mündung des Rohrs geneigt und die Stelle, wo der Paraffindeckel sichtbar ist, vorsichtig mit einer Weingeistflamme erwärmt. Das Paraffin schmilzt und der Harn durchtränkt den Natronkalk. Die Ausführung der Verbrennung erfolgt wie üblich, nur muss besondere Sorgfalt darauf verwandt werden, dass sich im ausgezogenen Ende des Rohrs kein Wasser ansammelt. Aehnlich verfährt Camerer zur Bestimmung des Stickstoffs im Koth. Das Verfahren gibt befriedigende Resultate. Hingegen liefert die Bestimmung des Harnstoffs mit unterbromigsaurem Natron nach Hüfner, Camerer's Erfahrungen zufolge, erheblich zu niedrige Werthe.

Zum Nachweis von Quecksilber im Harn hat Julius Nega**) ein Verfahren benutzt, welches sich als eine Modification des von E. Ludwig und P. Fürbringer***) benutzten darstellt, wie deren bereits mehrere vorliegen. Ich begnüge mich deshalb mit dem Hinweis auf die Originalabhandlung.

Ueber die polarimetrische Bestimmung des Zuckers im Harn. Zahlreiche vergleichende Analysen von diabetischem Harn, welche Worm Müller†) einerseits durch Polarisation mit dem Soleil-Ventzke'schen

*) Zeitschrift für Biologie **20**, 255.

) Berliner klinische Wochenschrift **21, 298, 359 und 459.

***) Vergleiche diese Zeitschrift **17**, 395, 405, 526; **20**, 475; **21**, 472; **22**, 295; **23**, 109.

†) Archiv für die gesammte Physiologie von E. Pflüger **35**, 76.

Apparat, andererseits durch Titrirung nach Fehling oder Knapp ausführte, ergaben wenig übereinstimmende Resultate. Unter 212 Harnen, deren Zuckergehalt über 0,5 % betrug, fanden sich nur 17, in denen beide Methoden die gleichen Werthe lieferten. Bei 15 Harnen berechnete sich aus der Polarisation ein höherer Zuckergehalt, als durch die Titrirung gefunden wurde; doch hielten sich die Abweichungen in diesen Fällen innerhalb enger Grenzen. Sie betrugen meist nur 0,1—0,2 %, nur ausnahmsweise 0,3—0,4 %. Alle übrigen untersuchten Harne reducirten stärker, als der gefundenen Rechtsdrehung entsprach. In der grösseren Zahl dieser Fälle handelte es sich um Differenzen von etwa 0,2 %, welche sich noch ungezwungen durch die Annahme erklären liessen, dass bei der Titrirung neben Traubenzucker andere reducirende Substanzen in's Spiel kommen*).

In einer nicht geringen Zahl von Fällen war jedoch die Differenz eine erheblich höhere. Bei 15 Harnen betrug sie 0,7—0,9, bei 13 Harnen sogar 1,0—2,4 %. Fast ausnahmslos stammten dieselben von der schweren Form der Zuckerharnruhr, für welche durch Külz und Minkowski das gelegentliche Auftreten der linksdrehenden Oxybuttersäure nachgewiesen ist**). Es dürfte auch in vorliegendem Falle die abnorm geringe Rechtsdrehung auf das Vorkommen dieser Substanz zu beziehen sein. Jedenfalls erhellt aus diesen Beobachtungen, dass die polarimetrische Bestimmung im diabetischen Harn überhaupt, namentlich aber bei schweren Fällen, von geringerer Verlässlichkeit ist, als die titrimetrische, wenn auch die letztere meist um 0,1—0,2 % zu hohe Werthe liefert. Will man trotzdem die Bestimmung mit dem Polarimeter vornehmen, so ist es nöthig, wie Külz und Müller empfehlen, die erhaltenen Zahlen durch Vergährung und nochmalige Polarisation zu controliren und richtig zu stellen.

Bei Harnen, deren Zuckergehalt unter 0,5 % beträgt, gibt, wie Müller's Beobachtungen lehren, die Bestimmung mit dem Soleil-

*) Bei den älteren Soleil-Ventzke'schen Apparaten liegt der Zuckerscala die Annahme zu Grunde, dass die specifische Drehung des Traubenzuckers + 56° beträgt. Diese Zahl ist jedoch nach neueren Bestimmungen zu hoch gegriffen, so dass Bestimmungen mit diesen Apparaten etwas zu niedrige Zahlen geben müssen. Vielleicht sind die vorliegenden und die von älteren Beobachtern gefundenen Differenzen zwischen Polarisation und Titrirung, welche meist in gleicher Richtung liegen, zum Theil aus diesem Umstande zu erklären.

) Diese Zeitschrift **24, 153.

Ventzke'schen Apparate ein noch minder günstiges Resultat als bei zuckerreicheren Harnen und zwar selbst dann, wenn sie durch Vergährung und nochmaliges Polarisiren controlirt wird. Die Differenzen zwischen den durch Titrirung und Polarisirung erhaltenen Werthen können hier so gross werden, dass Müller polarimetrische Bestimmungen, die für einen Zuckergehalt von 0,3—0,4 % sprechen, nur allenfalls als Anhaltspunkt für den qualitativen Nachweis gelten lässt, Bestimmungen zwischen + 0,2 und — 0,2 % aber als gänzlich werthlos betrachtet.

Vorkommen von Lävulose im Harn. Von früheren Beobachtern finden sich mehrere Fälle von Zuckerharn verzeichnet, in denen dem durch Titrirung festgestellten hohen Zuckergehalt eine unverhältnissmässig geringe Rechtsdrehung oder gar eine geringe Linksdrehung gegenüberstand. Man erklärte sich dieses Verhalten durch die Annahme, der Harn hätte in diesen Fällen linksdrehenden Zucker, Lävulose, enthalten. Diese Deutung erschien durch den von Külz, Minkowski und W. Müller geführten Nachweis einer linksdrehenden, aber nicht reducirenden Substanz in diabetischen Harnen wesentlich erschüttert. Müller ist geneigt das Vorkommen von Lävulose im Harne überhaupt zu leugnen. Dem gegenüber ist eine von J. Seegen*) mitgetheilte Beobachtung von Interesse, in welcher die Anwesenheit von Lävulose im Harn kaum angezweifelt werden kann. Der Harn einer diabetischen Person drehte stark links bei hohem Reductionsvermögen. Vergleichende Bestimmung des Zuckers durch Vergährung, Polarisation und Titrirung ergab Zahlen, die nur unter der Bedingung mit einander stimmten, wenn der Berechnung die specifische Drehung und das Reductionsvermögen der Lävulose zu Grunde gelegt wurden.

Nachweis des Morphins im Harn. Richard Schneider**) findet wie Marmé***) das Verfahren von Kauzmann-Dragendorff zum Nachweis selbst geringer Mengen Morphin im Harn völlig geeignet und wendet sich gegen die entgegenstehenden Angaben anderer Autoren†).

---

*) Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften 1884, p. 753.

**) Ueber das Schicksal des Caffeïns und Theobromins im Thierkörper nebst Untersuchungen über den Nachweis des Morphins im Harn von Richard Schneider. Inaugural-Dissertation. Dorpat 1884; vom Verfasser eingesandt.

***) Diese Zeitschrift **23**, 444.

†) Vergleiche ebendaselbst. Ferner Eliassow: Beiträge zur Lehre vom Schicksal des Morphins im lebenden Organismus. Inaugural-Dissertation, Königsberg 1882.

Es gelang ihm im Rückstande des zum Ausschütteln benutzten Amylalkohols noch eine deutliche Probe mit Fröhde's Reagens zu erhalten, wenn er nur 300 *cc* Harn mit 0,01 *g* salzsaurem Morphin in Arbeit genommen hatte. Ebenso konnte nach subcutaner oder innerer Application von 0,03—0,01 *g* des Morphinsalzes das Alkaloid stets im Harne der Versuchsthiere nachgewiesen werden.

Ueber die Anwendbarkeit des Magnesiumsulfats zur Trennung und Bestimmung von Albumin und Globulin. Wie ich vor kurzem berichtet habe, hat Burckhardt*) gefunden, dass der im Blutserum durch Sättigen mit Bittersalz erzeugte Niederschlag neben typischem Paraglobulin noch einen Eiweissstoff enthält, welcher sich einerseits wie ein Albumin verhält, indem er weder durch Dialyse, noch durch Zusatz verdünnter Säuren oder Einleiten von Kohlensäure zur Abscheidung gebracht werden kann, andererseits aber in seiner Fällbarkeit durch Salze mit den Globulinen übereinstimmt. Wenn schon diese Beobachtung geeignet war, Zweifel zu erwecken, ob die von Hammarsten**) empfohlene Fällung mit Bittersalz zur getrennten Bestimmung von Globulin und Albumin tauglich ist, so dürften diese Bedenken durch Beobachtungen, die neuerdings A. Heynsius***) mittheilt, und welche sich einer früheren Angabe von Starke†) anschliessen, weitere Nahrung erhalten haben. Starke fand, dass aus einer mit Bittersalz völlig von Globulin befreiten Serumeiweisslösung durch Sättigen mit schwefelsaurem Natron ein grosser Theil des Albumins unverändert ausgefällt wird. Heynsius hat eine grössere Reihe von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden in Bezug auf ihr Verhalten zu den Eiweisskörpern des Hühnereiweisses und des Rinderblutserums geprüft und dabei je nach dem angewandten Salze die verschiedensten Resultate erhalten. Von den untersuchten Chloriden gab Chlorcalcium, bis zur Sättigung eingetragen, den ausgiebigsten Niederschlag, dann folgten in absteigender Reihe Chlormagnesium, Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium, welches letztere die Eiweisslösung fast nicht mehr trübte. Unter den salpetersauren Salzen des Natriums, Kaliums, Ammoniums, Baryums, Calciums, Magnesiums, gab nur das erstgenannte eine erheblichere Fällung. Neutrales Natrium- und Ammoniumphosphat erzeugten keinen oder nur einen un-

*) Diese Zeitschrift **23**, 278.

) Diese Zeitschrift **20, 317.

***) Archiv für die gesammte Physiologie von E. Pflüger **34**, 330.

†) Jahresbericht für Thierchemie, herausgegeben von R. Maly **11**, 17.

erheblichen Niederschlag, ebenso oxalsaures Ammon, Rhodanammonium und essigsaures Ammon. Essigsaures Natron hingegen gab starke Fällung. Von schwefelsauren Salzen erzeugten das Kali- und das Natronsalz nur eine Trübung; das Ammoniaksalz fällte dagegen, bis zur Sättigung eingetragen, die Eiweisskörper so vollständig, dass im Filtrat keine Spur Eiweiss mehr nachweisbar war. Ebenso verhielt sich schwefligsaures Ammon und saures schwefelsaures Natron, während bei Sättigung mit saurem schwefelsaurem Ammon ein kleiner Theil des Eiweisses der Fällung entging. Schwefelsaures Ammon schlägt übrigens nach Heynsius nicht bloss die echten Eiweissstoffe, sondern auch Pepton und Hemialbumose vollständig und unverändert nieder. Da sonach auch die typischen Albumine, ja sogar die Peptone durch Neutralsalze fällbar sind, so hält Heynsius dafür, dass ein Eiweissstoff nur dann zu den Globulinen gerechnet werden kann, wenn er nicht nur durch Sättigung mit Salzen niedergeschlagen werden kann, sondern sich auch nach Entfernung des Salzes als in Wasser unlöslich erweist.

Auch Halliburton*) hat sich mit dem Verhalten der Eiweisskörper gegen gesättigte Salzlösungen beschäftigt, ohne jedoch zu denselben Schlussfolgerungen zu gelangen wie Heynsius. Nach seinen Versuchen kann die Trennung von Albumin und Globulin im Blutserum ausser durch Bittersalz auch durch Sättigung mit salpetersaurem, kohlensaurem, oder essigsaurem Natron erzielt werden. Durch Sättigung des Serums mit zwei Salzen, z. B. Bittersalz und Glaubersalz, Bittersalz und Natronsalpeter, oder Bittersalz und Alaun, oder endlich Kochsalz und Glaubersalz, kann auch das Serumeiweiss völlig ausgefällt werden.

Auf die von Burckhardt geäusserten Bedenken hat O. Hammarsten**) bereits in einer ausführlichen Arbeit geantwortet, durch welche auch der von Heynsius gemachte Einwand in ein anderes Licht gerückt wird. Er führt darin den Nachweis, dass der aus einem mittelst Dialyse oder Säurezusatzes erschöpfend gefällten Serum mit Bittersalz fällbare Stoff aus Globulinsubstanzen besteht. Er zeigt zunächst, dass die älteren Methoden (Dialyse, Zusatz verdünnter Säuren, oder Einleiten von Kohlensäure) überhaupt nicht im Stande sind, die vorhandenen Globuline gänzlich abzuscheiden, da selbst das mit ihrer Hülfe dargestellte und gereinigte Paraglobulin von ihnen nicht vollständig gefällt

*) British medical Journal 1884, p. 176; Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften 1884, p. 750.

**) Zeitschrift für physiologische Chemie 8, 467.

wird, so dass immer ein nur durch Sättigen mit schwefelsaurer Magnesia abzuscheidender Rest übrig bleibt. Ferner weist Hammarsten ausführlich nach, dass es durch mehrfach wiederholte Dialyse und Fällung mit Kochsalz gelingt, das zuerst durch Dialyse und Säure nicht fällbare albuminähnliche Eiweiss (Burckhardt's) in ein unzweifelhaftes, in Wasser unlösliches, nur bei Gegenwart von Salzen lösliches und durch Kohlensäure fällbares Globulin überzuführen.

Da das so erhaltene Globulin in seiner specifischen Drehung, seiner Gerinnungstemperatur und der unvollständigen Fällbarkeit durch Kochsalz mit dem typischen Paraglobulin übereinstimmt, so ist Hammarsten geneigt, in dem Burckhardt'schen Eiweiss überhaupt nur gewöhnliches Paraglobulin zu sehen, dessen Löslichkeits- und Fällbarkeitsverhältnisse in Folge besonderer, nicht näher bekannter Umstände von der Norm abweichen. Demgemäss hält er auch seine Ansicht von der Brauchbarkeit der zuerst von Denis angewandten, aber erst auf seine Empfehlung hin in allgemeinere Uebung gekommenen Bittersalzmethode zur Trennung von Albumin und Globulin in vollem Umfang aufrecht.

Zum Nachweis von Eiweiss in ikterischem Harn. Im Harn enthaltenes Biliverdin fällt daraus auf Zusatz von Säure in der Kälte oder beim Erwärmen aus und kann so zu Zweifeln betreffs eines etwaigen Eiweissgehaltes Veranlassung geben. P. Grocco*) führt die Reactionen an, die zur Beseitigung solcher Zweifel dienen können. Sind die Harne eiweissfrei, so trüben sie sich nach entsprechendem Ansäuern und Filtriren weder mit Pikrinsäure, noch mit Jodquecksilberkalium, noch mit Ferrocyankalium. Der durch Phosphorwolframsäure erzeugte Niederschlag gibt nach Zerlegen mit Alkali und Zusatz von wenig Kupfersulfat keine Roth- oder Violettfärbung. Auch erweist sich der durch Säure in solchen Harnen erzeugte Niederschlag, da er aus Biliverdin besteht, als ganz oder zum grössten Theil in Alkohol löslich.

Verhalten des Harns gegen Diazobenzolsulfosäure. Nach H. Spiethoff**) darf zur Anstellung der Ehrlich'schen***) Harnprobe keine concentrirtere Lösung der Diazobenzolsulfosäure benutzt werden, als die von Ehrlich angegebene, da sonst auch Harne, die sich gegen das vorgeschriebene Reagens indifferent verhalten, Farbenreactionen von,

*) Gazzetta medica Lombarda N. 5., 1883; vom Verfasser eingesandt.

**) Inaugural-Dissertation, Berlin 1884; Chemisches Centralblatt 1884, p. 851.

***) Vergleiche diese Zeitschrift **22**, 301 und **24**, 152.

wenn auch nicht identischem, so doch ähnlichem Charakter darbieten. Ferner fand Spiethoff, dass die Aethyldiacetsäure mit dem genannten Reagens und Alkali Rothfärbung gibt.

Ueber den Blutfarbstoff. In der vorliegenden, keine speciell analytischen Angaben enthaltenden Arbeit theilt H. Struve*) mit, dass krystallinisches Oxyhaemoglobin nach vorgängiger Behandlung mit Alkohol durch ammoniakalischen Alkohol völlig entfärbt werden kann, ohne seine Krystallform gänzlich einzubüssen, und sucht darauf gestützt den Nachweis zu erbringen, dass das Oxyhaemoglobin überhaupt nichts Anderes darstellt, als ein Globulin, dessen Krystalle mit Farbstoff imprägnirt sind.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Ueber das Aequivalentgewicht des Molybdäns habe ich in dieser Zeitschrift **23**, 611 berichtet und dabei angeführt, dass sich aus den Analysen von der Pfordten's die Zahl 95,8876 berechnen liesse, eine Zahl die mit den früheren Bestimmungen im Allgemeinen übereinstimmt.

In einer neueren Veröffentlichung, über deren übrigen Inhalt bereits an anderer Stelle**) berichtet wurde, weist nun von der Pfordten***) darauf hin, dass die bisherigen Bestimmungen des Atomgewichtes des Molybdäns noch keine unzweifelhaften Werthe ergeben, weil die angewandten Bestimmungsmethoden nicht einwurfsfrei sind. Er bezeichnet diese Aufgabe als eine noch zu lösende und gibt damit klar zu erkennen, dass er jenen von mir früher erwähnten Analysen nicht den Werth einer wirklichen Atomgewichtsbestimmung beigelegt wissen will.

Dieser Berichtigung meines früheren Referates füge ich noch hinzu, dass der a. a. O. von mir gebrauchte Ausdruck »das Aequivalentgewicht des Molybdäns hat Otto von der Pfordten . . . berechnet« nicht zutreffend ist, indem die Umrechnung der Analysenergebnisse auf die angeführte Zahl von mir herrührt.

---

*) Mémoires de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg, **32**, No. 7. Studien über Blut; vom Verfasser eingesandt.

) Diese Zeitschrift **24, 90.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 731.

Kritisches und Experimentelles zur Methode der Harnstoffbestimmung nach Knop-Hüfner.

Von

Carl Jacobj,

cand. med.

Im Jahre 1871 gab G. Hüfner zum ersten Male die Beschreibung seines bekannten Apparates, der zur Bestimmung des Harnstoffs mit unterbromigsaurem Natron dient. Seitdem ist wohl selten ein Jahr vorübergegangen, in welchem nicht, namentlich in ausländischen Zeitschriften, neue derartige Apparate beschrieben worden wären. Ich erinnere z. B. an die Namen Regnard, Yvon, Esbach, Dupré, sowie an Maxwell, Simpson und C. O'Keefe, — sämmtlich Namen von Erfindern von Apparaten, welche im Verlaufe der Siebenziger Jahre, die ersten vier von Frankreich, der letzte von England aus, empfohlen wurden. In Deutschland hat in neuerer Zeit F. A. Falck*) einen Apparat beschrieben, der sich im Principe dem englischen anschliesst.

Hauptzweck aller dieser verschiedenen Apparate ist immer der gewesen, die Stickgasmenge aufzusammeln und einer genauen Messung zugänglich zu machen, die bei der Zersetzung des Harnstoffs durch Bromlauge entwickelt wird, und zwar so womöglich die gesammte Menge desselben zu gewinnen, die im vorhandenen Harnstoffe enthalten ist. Da die ersten Versuche der Art, mit der von W. Knop**) angegebenen Lauge ausgeführt, immer ein Deficit ergaben, und da sich die Grösse dieses Deficits ebensowohl von der Concentration der Harnstofflösung als von der Zusammensetzung des Reagens abhängig zeigte, so gingen die Bemühungen der späteren Forscher dahin, nicht bloss durch Modificationen des Apparates, sondern mehr noch durch Aenderungen in der

*) Pflüger's Archiv **26**, 391—408. — Diese Zeitschrift **21**, 299.

) Berichte der königl. sächs. Gesellsch. der Wissensch., math.-phys. Classe, 1870 S. 12. — Diese Zeitschrift **9, 226.

Zusammensetzung der auf einander wirkenden Lösungen das von der Theorie gesteckte Ziel in möglichst idealer Weise zu erreichen.

Während der Vorschlag, den Harnstoff nicht aus der Menge des entbundenen Stickgases, sondern durch Zurücktitriren eines gemessenen Volums zu je einem Versuche angewandter Bromlauge zu bestimmen, bisher verhältnissmässig wenig Anklang gefunden hat,*) sind Bestrebungen der eben angedeuteten Art in der That von günstigem Erfolge begleitet gewesen; wenigstens legen die Arbeiten von Falck und etwas später von Arnold**) gerade dafür hinlängliches Zeugniss ab; denn beiden gelang es — Falck bei Benutzung einer 0,5 procentigen, Arnold mit 1 procentiger Harnstofflösung — das Deficit auf etwa 0,1 % herabzudrücken, statt 100 also 99,9 % Stickstoff zu gewinnen.***)

Um so mehr darf es Wunder nehmen, dass Herr Arnold die in Rede stehende Methode ein für alle Male verurtheilt. Mit welchem Rechte, auf Grund welch' eigenthümlicher Anforderungen an die Leistungsfähigkeit gerade einer Harnstoffbestimmungsmethode, darauf werde ich weiter unten zurückkommen.

Unter den Resultaten des Herrn Falck nun ist das eine besonders bemerkenswerth, wonach das auch in seinen Versuchen noch immer deutlich hervortretende Deficit mit der Concentration der angewandten Harnstofflösung veränderlich ist. Man vergleiche z. B. folgende, seiner Abhandlung entnommene, kleine Tabelle:

Procentgehalt der Harnstofflösung	Deficit der Einzelbestimmung in Milligrammen	Deficit für 1500 cc Harnstofflösung in Grammen
2 %	0,800	0,240
1 %	0,370	0,111
0,5 %	0,022	0,0066

*) Ueber den neuesten derartigen Vorschlag, denjenigen des Herrn Hamburger (Zeitschr. f. Biologie **20**. 286—307; diese Zeitschrift **25**, 598 u. **24**, 146) wäre es verfrüht, nach dem bis jetzt Vorliegenden bereits ein Urtheil abgeben zu wollen. — Ein grosser Fortschritt wäre freilich erreicht, wenn man mit geringeren Mengen von Bromlauge, als solche bis jetzt beim Hüfner'schen Apparate nothwendig sind, auskommen könnte.

) Arch. d. Pharm., Jahrg. 1882 S. 356—361. — Diese Zeitschrift **21, 606.

***) Das Mittel aus den 2 Ergebnissen Arnold's, 99,62 und 100.16, ist gleich 99,89.

aus welcher zwar eine directe Proportionalität zwischen der Grösse des Deficits und der jeweiligen Concentration der Lösung noch nicht ersichtlich ist, aus der wir aber immerhin auf eine solche schliessen dürfen; um so mehr als auch Herr Professor Hüfner dieselbe schon im Jahre 1878*) erkannt und darauf seine neue Berechnungsformel gebaut hat. Es geht nämlich aus diesen Befunden hervor: 1) dass von dem jedesmal vorhandenen Harnstoffe regelmässig ein ganz bestimmter Bruchtheil der gewünschten Art der Zersetzung entgeht; dass 2) die Grösse dieses Bruchtheils wesentlich von der Zusammensetzung und Concentration des Zersetzungsmittels abhängig ist und weniger, vielleicht gar nicht, (siehe Arnold's Versuche mit dem Hüfner'schen Apparate) von der Form und Einrichtung des benutzten Apparates.

In der That, wenn nun einmal die Sache so liegt, so bedarf es auch gar keiner weiteren Aenderungen weder an Apparat noch Lauge; dann bleibt wohl der Vorschlag des Herrn Professor Hüfner wissenschaftlich der begründetste, bei Anwendung von Bromlauge zur Harnstoffbestimmung vorerst jener Thatsache Rechnung zu tragen, d. h. ein für alle Male eine bestimmte Lauge, und zwar ohne Weiteres die ursprünglich von Knop**) angegebene, zu acceptiren und nun in einer längeren Reihe von Versuchen zunächst die Stickstoffmenge festzustellen, welche von dieser Lauge aus einem gegebenen Volum einer Harnstofflösung von bestimmter Concentration frei gemacht wird. Wendet man nachher bei der praktischen Verwerthung der Methode jederzeit eine nach der gleichen Vorschrift bereitete Lauge und immer den nämlichen Apparat, d. h. im Wesentlichen stets gleiche Volumina der auf einander wirkenden Lösungen an, so braucht man in die Berechnungsformel nur jenen Werth als Constante einzusetzen, um vollkommen richtige Resultate zu erhalten. Dass es dann aber auch genügt, den von Hüfner angegebenen Apparat beizubehalten, scheint selbstverständlich; denn soviel auch Modificationen davon ersonnen und vorgeschlagen worden sind,

*) Zeitschrift für physiolog. Chemie **1**, 350—356. — Diese Zeitschrift **17**, 517—522.

**) a. a. O. — Die Vorschrift lautet wörtlich: „Die Lösung von unterbromigsaurem Natron erhält man, indem man 100 *g* Natronhydrat in 250 *cc* Wasser löst, vollkommen kalt werden lässt und der Lauge 25 *cc* Brom beimischt". — Ich habe, ebenso wie Prof. Hüfner, jede Verdünnung dieser Lauge (was Knop für die Bestimmung von Ammoniaksalzen empfiehlt) unterlassen.

so bleibt derselbe doch in seiner ursprünglichen Gestalt zugleich der einfachste und handlichste. Dabei ist nicht ausgeschlossen, dass man, um das lästige Beschmutzen der Finger mit der Lauge zu vermeiden, das Messrohr oben mit einem Hahne versieht und die Lauge nicht in dasselbe hineingiesst, sondern hinaufsaugt, und dass man ferner nach beendigter Gasentwickelung das Messrohr abermals nicht erst mit dem Daumen verschliesst, sondern dasselbe ohne Weiteres mit einem passend gebogenen Glaslöffel heraus- und in den mit Wasser gefüllten Cylinder hineinhebt.

Wie bekannt und oben schon erwähnt, hat Herr Professor Hüfner die Anzahl Cubikcentimeter Stickgas, reducirt auf 0° und 760 *mm* Druck, welche mit seinem Apparate von ungebrauchter, etwa 12 Stunden alter Knop'scher Lauge aus 1 procentiger Harnstofflösung entbunden werden, in 3 verschiedenen Versuchsreihen (zusammen durch 31 Versuche) ermitteln lassen, und daraus diejenige Gasmenge in Cubikcentimetern berechnet, welche unter gleichen Umständen von 1 *g* Harnstoff geliefert würde. Dabei betrug das Volumen der Harnstofflösung gegen 5, dasjenige der Bromlauge gegen 100 *cc*. Die gesuchte Zahl betrug im Durchschnitte 354,3 und der mittlere procentische Fehler war in allen 3 Reihen nur ein Bruchtheil von 1.

Ich habe nun, aufgefordert von Herrn Professor Hüfner, nach dieser Methode verschiedene Versuchsreihen durchgeführt; erst mit reinen Harnstofflösungen, dann mit normalen und endlich mit pathologischen Harnen. Bei der ersten verfolgte ich lediglich den Zweck, die oben gegebene Constante nochmals auf ihre Sicherheit zu prüfen und zugleich festzustellen, ob und wie weit die nach Hüfner's Methode erzielten Ergebnisse mit den Resultaten nach Liebig-Pflüger übereinstimmen.

Den chemisch reinen Harnstoff, dessen ich hierzu bedurfte, stellte ich mir in der Weise dar, dass ich etwa 250 *g* des rohen, künstlich nach Wöhler bereiteten, noch etwas blau gefärbten Präparates, in warmem Wasser gelöst, erst einige Zeit mit frisch gefälltem Schwefelblei digerirte und so zunächst entfärbte, alsdann aber die nach dem Abkühlen erhaltene Krystallmasse erst noch einige Male aus Wasser und zuletzt etwa 4 Mal aus 95 procentigem Alkohol umkrystallisirte. Ein derartiges Präparat konnte als vollkommen rein betrachtet werden, da seine wässrige Lösung weder mit Silbernitrat noch mit Chlorbaryum und Salz-

säure eine Trübung gab und da es, auf dem Platinbleche verbrannt, keinen Rückstand hinterliess.

Von diesem Materiale, das dauernd in einer flachen Glasschale ausgebreitet über concentrirter Schwefelsäure und im Vacuum aufbewahrt wurde, bereitete ich mir vorerst eine 2 procentige Lösung, stellte dann mit Hülfe dieser und einer Normalsodalösung genau nach Pflüger's Vorschrift den Titer der Quecksilberlösung ein und brachte endlich von der Flüssigkeit, in welcher der letzte entscheidende Versuch vorgenommen worden, mehrere Tropfen mit eben so viel Tropfen des Breies von doppeltkohlensaurem Natron in einem Röhrchen zusammen, in welchem die Mischung durch Zuschmelzen von der Luft abgeschlossen und zum Zwecke der Farbenvergleichung für alle späteren Versuche zurückbehalten wurde. Die im Röhrchen enthaltene Mischung besass eben die Farbe, welche fortan als die normale Farbe der Endreaction zu gelten hatte.

Den Versuch mit der nach Knop's Vorschrift bereiteten Bromlauge, zu welchem die nämliche 2 procentige Harnstofflösung diente, gebe ich in Folgendem ausführlich. Bemerken will ich nur, dass in diesem, wie in allen weiteren nach Knop-Hüfner angestellten Versuchen das Gasmessrohr nie vor Ablauf von 20 Minuten nach Oeffnung des Hahnes vom Apparate entfernt ward, jedenfalls immer erst zu einer Zeit, wo die Gasentwicklung beendet war; und ferner, dass ich den Hahn zu Anfang des Versuchs nie ganz geöffnet habe, sondern immer nur ein wenig. Auf solche Weise kommt 1) ein kleines aufsteigendes Theilchen der leichteren Harnstofflösung stets mit einem Ueberschusse von Bromlauge in Berührung und 2) wird, da die Reaction bei wenig geöffnetem Hahne weniger stürmisch verläuft, viel leichter die Gefahr beseitigt, dass etwaige Gasbläschen, anstatt im Messrohre aufzusteigen, unter dem Rande desselben nach aussen treten.

Versuch I.

Die Versuchsdaten sind folgende:

Abgelesenes Gasvolumen	v	=	20,3 *cc.*
Temperatur von Wasser und Gas . .	t	=	10,0° C.
Barometerstand	b	=	728,3 *mm* bei 10,0° C.
		=	727,05 *mm* bei 0,0° C.
Tension des Wasserdampfs	b′	=	9,165 *mm.*
Volum der Harnstofflösung	a	=	5,2185 *cc.*
Druck, reducirt auf 0° . . .	b—b′	=	717,9 *mm.*

Da die Harnstofflösung nachweislich 2procentig war, so hatte ich sie für den vorliegenden Fall genau auf das Doppelte verdünnt. Ich erhielt somit nach der Formel:

$$p = \frac{200 . v (b-b')}{354,3 . 760 . a (1 + 0,00366 t)}$$

für p, d. h. den Procentgehalt der angewandten Lösung an Harnstoff, den Werth 2,0010.

Ein zweiter Versuch, in derselben Weise durchgeführt, ergab für p die Zahl 1,9878. Das Mittel aus beiden war also = 1,9944, und die Differenz desselben vom wirklichen Werthe = —0,0056 oder —0,28 %.

Nach diesen Vorversuchen wandte ich mich zur vergleichenden Bestimmung des Procentgehaltes reiner Harnstofflösungen, deren Werth mir unbekannt war, nach Liebig-Pflüger und nach Knop-Hüfner. Herr Professor Hüfner hatte die Güte gehabt, mir diese Lösungen selber zu bereiten. Ich stelle ohne Weiteres die Resultate in folgender Tabelle zusammen.

Tabelle I.

Nummer der Versuchsreihe.	Wirklicher Procentgehalt der Lösung.	Resultate der Einzelversuche		Gefundener Mittelwerth		Procentische Differenz	
		Liebig-Pflüger %	Knop-Hüfner %	Liebig-Pflüger %	Knop-Hüfner %	Liebig-Pflüger	Knop-Hüfner
I.	1,0 %	0,984 0,995 1,0056 1,0050 1,0160	0,985 0,9805 0,9818 0,9942	1,0011	0,9853	+ 0,11	— 1,47
II.	1,14 %	1,1046 1,1100 1,1090 1,1150	1,137 1,142 1,143	1,1097	1,1407	— 2,7	+ 0,061
III.	0,75 %	0,782 0,778 0,778 0,789	0,7580 0,7490 0,7414 0,7463	0,782	0,7487	+ 4,3	— 0,17

Nummer der Versuchsreihe.	Wirklicher Procentgehalt der Lösung.	Resultate der Einzelversuche		Gefundener Mittelwerth		Procentische Differenz	
		Liebig-Pflüger %	Knop-Hüfner %	Liebig-Pflüger %	Knop-Hüfner %	Liebig-Pflüger	Knop-Hüfner
IV.	3,0 %	2,9968 3,0022 3,0076 3,0022 2,9968	2,967 2,9715 2,9747 2,9712	3,0011	2.9711	+ 0,037	— 0,96
V.	1,4537 %	1,500 1,427 1,468 1,448	1,4370 1,4672	1,461	1,4521	+ 0,50	— 0,11
VI.	0,666 %	0,664 0,664 0,664	0,6685 0,6628	0,664	0,6656	— 0,3	— 0,06
VII.	0,9563 %	0,944 0,942 0,942 0,953 0,941	0,9700 0,9670	0,944	0,9685	— 1,28	+ 1,27

Wie man aus vorstehender Tabelle ersehen kann, sind die procentischen Fehler bei beiden Methoden etwa die gleichen; aber auch die Abweichungen vom Mittel jeder einzelnen Versuchsreihe sind bei beiden Methoden etwa gleich geringe; ja die Einzelbestimmungen innerhalb jeder Versuchsreihe harmoniren sogar in den meisten Fällen so nahe mit einander, dass die Abweichungen vom Mittel höchstens einige Einheiten pro mille betragen: so für die Liebig-Pflüger'sche Methode in den Versuchsreihen II, III, IV, VI, VII, für die Knop-Hüfner'sche in den Versuchsreihen I, II, III, IV, VI, VII. Was in den Versuchsreihen II und III, wo Liebig-Pflüger eine grössere Abweichung vom wirklichen Werthe, Knop-Hüfner dagegen eine sehr nahe Uebereinstimmung mit diesem zeigt, die Ursache jener fehlerhaften Befunde gewesen sein mag, vermag ich nicht anzugeben. Jedenfalls sieht man, dass die Methode Knop-Hüfner mit reinen Harnstofflösungen keine

schlechteren Resultate gibt, wie die Liebig-Pflüger'sche: auch wird man nach vorstehenden Versuchen nicht mehr sagen dürfen, dass vergleichende Versuche nach der Liebig-Pflüger'schen und nach der Knop-Hüfner'schen Methode, an reinen Harnstofflösungen angestellt, nicht vorhanden seien.

An wirklichem Harne sind solche vergleichende Bestimmungen bereits ausgeführt, und zwar zuerst von Schleich,*) zuletzt von Arnold.**) Ausser der Titrirmethode mittelst Quecksilberlösung und dem Knop-Hüfner'schen Verfahren wandten beide auch noch die allgemeine Stickstoffbestimmungsmethode nach Will-Varrentrapp an. Berechnete man aus den gefundenen Harnstoffzahlen den in 100 *cc* Harn vorhandenen Stickstoff, so zeigte sich, dass die Knop-Hüfner'schen Stickstoffwerthe nicht nur weit hinter den nach Will-Varrentrapp direct bestimmten, sondern auch hinter den nach Liebig's Titrirmethode gefundenen um ein Erkleckliches zurückbleiben.

Ich habe es für nothwendig gehalten, auch selbst noch eine Reihe von Harnstoffbestimmungen nach der Liebig-Pflüger'schen und nach der Knop-Hüfner'schen Methode sowohl an normalen wie an pathologischen Menschenharnen auszuführen und gebe nun in Tabelle II eine Uebersicht über die erlangten Resultate.

Tabelle II.

Nummer der Versuchsreihe	In 100 *cc* Harn gefunden Gramme nach		Mittelwerthe in Grammen, nach		Mehr gefunden nach Liebig-Pflüger *g*	Bemerkungen.
	Liebig-Pflüger	Knop-Hüfner	Liebig-Pflüger	Knop-Hüfner		
I.	1,8800 1,8800 1,9000	1,8526 1,8418	1,89	1,8472	0,0428	Normale Harne.
II.	1,8300 1,8200	1,8092 1,7923 1,8056	1,82	1,8020	0,0180	
III.	2,5100 2,5300	2,4726	2,52	2,4726	0,0474	

*) Journ. f. prakt. Chemie (II) **10**, 261—266; Archiv f. experiment. Pathol. u. Pharmakol. **4**, 82—106; diese Zeitschrift **14**, 205.

**) a. a. O. S. 361.

Nummer der Versuchsreihe	In 100 *cc* Harn gefunden Gramme nach		Mittelwerthe in Grammen, nach		Mehr gefunden nach Liebig-Pflüger	Bemerkungen.
	Liebig-Pflüger	Knop-Hüfner	Liebig-Pflüger	Knop-Hüfner	*g*	
IV.	3,0735 3,0930	2,8641 2,8644 2,8455	3,0832	2,8580	0,2252	Fieberharne.
V.	2,673 2,720	2,5697 2,5711 2,6268	2,696	2,589	0,107	Fieberharne.
VI.	2,836 2,937	2,6799 2,7071 2,7031 2,7468	2,886	2,709	0,177	Fieberharne.
VII.	1,521 1,535	1,5854 *) 1,5876	1,528	1,5865	— 0,0585	6 % Zucker (diabetische Harne.)
VIII.	0,742	0,719	—	—	0,023	3 % Zucker (diabetische Harne.)
IX.	0,947	0,842	—	—	0.105	3 % Zucker (diabetische Harne.)
X.	0,604	0,543	—	—	0.061	3,2 % Zucker (diabetische Harne.)
XI.	1,632	1,506	—	—	0,126	4 % Zucker (diabetische Harne.)

In der That geht auch aus vorstehender Tabelle wiederum deutlich hervor, dass man bei directen Versuchen mit Harn nach der Methode von Knop-Hüfner geringere Harnstoffwerthe erhält als nach Liebig-Pflüger, und zwar selbst dann noch, wenn man, wie ich es stets gethan, die Zahl 354,3 statt 371,4 in die Rechnung einführt. Es ergibt sich ferner auch, dass diese Differenz im Allgemeinen mit wachsendem Harnstoffgehalte zunimmt; aber nicht etwa so, dass ihr Wachsthum jederzeit einfach dem Wachsthum des letzteren proportional er-

*) Diese beiden Zahlen sind unter Anwendung der Constanten 354,3, wie alle anderen, gefunden. Setzt man in diesem Falle die eigentliche theoretische Constante 371,4 in die Rechnung ein, so erhält man als Mittel den Werth 1,5108, also wieder weniger als nach Liebig.

folgte, die Grössenordnung, zu der die Differenz gehört, zeigt sich vielmehr wesentlich durch den Gesundheitszustand der Personen bedingt, von denen die untersuchten Harne stammen, und zwar ist sie bei Fieberharnen die höchste. Während die Methode Liebig-Pflüger bei normalem Harne von einem Gehalte an Harnstoff = 2,47 % nur ein Plus von 0,0474 oder 1,92 %, liefert sie bei Fieberharn von 2,59 % Harnstoff bereits ein Plus von 0,117 *g* = 4,57 % der Gesammtmenge, und bei Fieberharn von 2,86 % Harnstoff sogar ein solches von 0,225 *g* oder ein angebliches Plus von 7,8 % Harnstoff.

Dass mit wachsender Harnstoffausfuhr auch die Ausscheidung der übrigen stickstoffhaltigen Harnbestandtheile steigt, ist wohl bekannt; es ist aber ebenso bekannt, dass von der Liebig'schen Quecksilberlösung nicht bloss der Harnstoff, sondern eben auch noch eine ganze Reihe jener anderen stickstoffhaltigen Bestandtheile mit gefällt wird.*) Ob man das als einen Vorzug dieser letzteren Methode vor den übrigen betrachten soll oder darf, darüber wird weiter unten noch mit einigen Worten die Rede sein.

Bemerkenswerth, wenn auch schon bekannt, ist das Verhalten der diabetischen Harne gegen unser Reagens. Versuchsreihe VII auf Tabelle II liefert dafür ein auffallendes Beispiel. Es war ein Harn mit 6 % Zucker. Legte ich hier, wie sonst immer, der Berechnung die empirische Zahl 354,3 als Constante zu Grunde, so erhielt ich einen Harnstoffgehalt grösser selbst wie nach dem Verfahren von Liebig-Pflüger; benutzte ich dagegen die theoretisch geforderte Zahl 371,4, so sank der Werth wieder unter jenen und zwar um 1,12 %. In den folgenden Versuchen VIII—XI, die gleichfalls diabetische Harne aber solche mit minderem Zuckergehalte betrafen, zeigte sich indessen, trotz Benutzung der Constanten 354,3, gegenüber den Zahlen nach Liebig-Pflüger doch wiederum ein Deficit.

Die in der Literatur vorkommenden Angaben über den Einfluss gleichzeitig vorhandenen Zuckers und noch einiger anderer reducirender Stoffe auf die grössere oder geringere Vollkommenheit der von der Bromlauge zu vollbringenden Leistung widersprechen sich häufig und vermögen nach irgend einer Seite hin ein sicheres Vertrauen nicht zu erwecken.

---

*) Man vergleiche hierüber die Lehrbücher der Harnanalyse, namentlich Neubauer u. Vogel, bearbeitet von Huppert, Wiesbaden 1881, S. 271—273; ferner Salkowski u. Leube, Berlin 1882, S. 46—51.

Um in dieser Sache ein eigenes Urtheil zu gewinnen, stellte ich mehrere vergleichende Versuchsreihen mit ungefähr 1 procentigen Harnstofflösungen an, denen verschiedene Mengen von chemisch reinem Traubenzucker*) zugesetzt waren. In Tabelle III lasse ich ohne Weiteres die gefundenen Resultate folgen.

Tabelle III.

Versuche mit 1 procentigen Harnstofflösungen.

No. der Versuchsreihe.	Zuckergehalt der Harnstofflösung.	Gefundener Harnstoff nach		Mittelwerthe nach		Plus in Procenten des Gesammtharnstoffs nach Knop-Hüfner.
		Liebig-Pflüger %	Knop-Hüfner %	Liebig-Pflüger %	Knop-Hüfner %	%
I.	6 %	0,985	1,008 1,033 1,005 1,028	0,985	1,0185	3,40
II.	5 %	0,984	1,007 1,015	0,984	1,011	2,74
III.	3 %	0,984 0,995	1,022 1,003	0,989	1,0125	2,38
IV.	1 %	0,984	1,0096 0,9977	0,984	1,0036	1,99

Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich in der That das unzweifelhafte Resultat, dass Gegenwart von Traubenzucker die Entbindung des Stickgases befördert; dass auch, je grösser der Zuckergehalt, um so grösser im Allgemeinen jener förderliche Einfluss ist; dass indessen selbst ein Zuckergehalt von 6 % das Freiwerden der gesammten von der Theorie geforderten Stickgasmenge noch nicht zu bewirken vermag; denn multiplicirt man die Zahl 1,0185 mit dem Bruche $\frac{354,3}{371,4}$, so erhält man den Werth 0,972 statt 0,985.

*) Den bezüglichen Traubenzucker hatte ich mir selbst aus reinem Rohrzucker nach dem von Worm Müller und Otto (Journ. f. prakt. Chemie (II) **26**, 78—103; diese Zeitschrift **23**, 82—85) angegebenen Verfahren dargestellt.

Das auffallende Resultat, welches der erste von mir untersuchte diabetische Harn (Versuchsreihe VII in Tabelle II) geliefert hatte, war mir indessen Aufforderung genug, auch noch den Einfluss eines andern Körpers, dessen Vorhandensein in diabetischen Harnen neuerdings freilich stark wieder bezweifelt wird, auf unsern Zersetzungsvorgang zu prüfen, — ich meine den Einfluss des Acetessigäthers.

Für diese Versuche benutzte ich wiederum zuerst reine Harnstofflösungen, denen je ein bestimmter Gehalt an Acetessigäther*) beigebracht war. Letzteres geschah so, dass zunächst Lösungen successiv steigender Mengen des Esters in Wasser (durch längeres Schütteln) hergestellt und dann aus gleichen Volumtheilen dieser und einer etwa 2 procentigen Harnstofflösung der Reihe nach die gewünschten Gemische bereitet wurden. Die vergleichenden Versuche wurden nur mit Bromlauge, nicht auch nach Liebig-Pflüger, ausgeführt. Die Resultate derselben sind nun, wie folgende Tabelle IV lehrt, höchst bemerkenswerth.

Tabelle IV.

No. der Versuchsreihe.	Gefundener Harnstoff vor dem Zusatze von Acetessigäther. %	Gefundener Harnstoff nach dem Zusatze des Esters. %	Procentgehalt an Ester.	Resultate von Col III, nach Multiplication mit dem Bruche $\frac{354,3}{371,4}$ %	Differenz der Resultate der Col. V von denen der Col. II.
I.	0,9835	1,024	1,0	0,978	— 0,0045 = — 0,46 %
II.	0,9972	1,044	4,0	0,9962	— 0,0010 = — 0,10 %
III.	1,00105	1,0445	5,0	0,9966	— 0,0044 = — 0,44 %
IV.	1,00105	1,04305	5,0	0,9953	— 0,0057 = — 0,57 %
V.	0,9835	1,031	5,0	0,9837	+ 0,0002 = + 0,02 %
VI.	0,9835	1,034	5,0	0,9866	+ 0,0031 = + 0,31 %

Durch die Gegenwart des Acetessigäthers wird also bei blossen Harnstofflösungen das gewöhnliche Deficit nahezu vollkommen beseitigt, und dabei zeigt sich auffallender Weise der Procentgehalt der

*) Das angewandte Präparat war von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und zeigte einen Siedepunkt von 178° bei 727 mm Barometerstand.

Lösung an Ester von kaum welchem Belang.*) Allein der die Stickstoffentwickelung befördernde Einfluss des Körpers verschwindet auch gegenüber normalen Harnen nicht, wie folgende Versuche zeigen.

Tabelle V.

Versuche mit normalem eigenen Harne, dem gegen 1 % Acetessigäther zugefügt worden.

Nummer der Versuchsreihe.	In 100 *cc* Harn gefundener Harnstoff, nach Liebig-Pflüger	In 100 *cc* Harn nach Knop-Hüfner gefundener Harnstoff		Differenz der mit Ester erhaltenen Resultate von den ohne Ester erhaltenen.	Bemerkungen.
		ohne Ester	mit Ester		
	g	*g*	*g*		
I.	—	1,3601	1,3713	+ 0,0112 = + 0,82 %	Bei Berechnung der ohne Ester erhaltenen Versuchsergebnisse wurde die empirische Constante 354,3, bei den mit Ester erhaltenen die theoretische = 371,4 zu Grunde gelegt.
II.	—	1,6132	1,6042	— 0,0090 = — 0,55 %	
III.	2,48	2,3217	2,3103	— 0,0114 = — 0,49 %	
IV.	2,09	2,0132	1,9827	— 0,0305 = — 1,5 %	

Man ersieht aus Vorstehendem gleichzeitig, dass die Menge des nach Knop-Hüfner bestimmten Harnstoffs trotz dem vorherigen Zusatze von Acetessigäther doch noch hinter der nach Liebig-Pflüger angeblich gefundenen Menge zurückbleibt.

Worin im Besonderen die Wirkung des Zuckers oder auch diejenige des Acetessigäthers während des Ablaufes unserer Zersetzung bestehe, lässt sich mit Bestimmtheit bisher nicht sagen.

Von gewisser Seite**) ist bekanntlich die Vermuthung ausgesprochen worden, dass derjenige Bruchtheil des Stickstoffs, der für gewöhnlich nicht gasförmig entweicht, in Gestalt von Cyansäure zurückbleibe; von anderer Seite dagegen***) ist behauptet worden, dass derselbe zu Salpetersäure verbrenne und als salpetersaures Salz in Lösung bleibe. Wäre

*) Aus dieser Thatsache geht zugleich auch hervor, dass die Zunahme des gemessenen Gasvolumens nicht etwa durch die Dampftension des hochsiedenden Esters bedingt sein kann.

**) Foster, William, siehe Jahresber. über die Fortschritte der Thierchemie 9, 150.

***) Fauconnier; ebenda 10, 113; diese Zeitschrift 19, 508.

das letztere der Fall, so dürfte man sich vielleicht vorstellen, dass der Zucker und ebenso auch der Acetessigäther nach Art der glühenden Kupferspiralen bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger Verbindungen wirke; dass nämlich beide die unerwünschten Oxydationsproducte des Stickstoffs zerlegen, oder deren Bildung von vornherein verhindern.

Um aber diese Frage sicher zu entscheiden, dürfte es nöthig sein, sogleich grössere Mengen reinen Harnstoffs mit unserer Lauge zu zersetzen. Erst dann wäre Hoffnung, aus der grossen Masse eingedampfter Lauge vielleicht eine wägbare Menge eines stickstoffhaltigen Productes zu isoliren, welche eine genaue chemische Prüfung und Analyse erlaubte.

Man darf von jeder guten, den Zwecken der quantitativen Analyse dienenden Methode erwarten, dass 1) ihre Resultate möglichst scharf und genau, 2) dass die Methode selber einfach und dass 3) ihre Anwendung eine rasche, möglichst wenig zeitraubende sei. Ich muss bekennen, dass die Methode Knop-Hüfner während meiner Versuche in all diesen Beziehungen ihre Probe bestanden hat.

Wie genaue Resultate man damit erzielen kann und wie constant dieselben unter gleichen Bedingungen ausfallen, das wird bei Betrachtung von Tabelle I genügend ersichtlich. Die verschiedenartigen und abweichenden Resultate Anderer lassen sich dagegen begreifen, wenn man erfährt, wie sie bald in der Zusammensetzung der Lauge, bald am Apparate Veränderungen angebracht.

Wenn man der Methode etwa daraus einen Vorwurf machen sollte. dass man bei ihr auf eine ganz bestimmte Lauge angewiesen, dass ferner die gewünschte Zersetzung nicht vollständig und dass deshalb eine empirische Constante in die Berechnungsformel aufgenommen ist, so möchte ich fragen, ob sich denn die Sache bei der Titrirmethode nach Liebig-Pflüger anders verhält? Nur bei einem ganz bestimmten Titer der Quecksilberlösung erhält man den weissen Niederschlag von der bekannten complicirten Zusammensetzung; und wenn die Harnstofflösung nicht gerade 2procentig, sondern verdünnter oder concentrirter ist, so bedarf es zur Berechnung des richtigen Werthes jedesmal einer Correctur mit Hülfe einer Zahl, die ja auch nur auf empirischem Wege ermittelt ist.

Aber das ist es auch nicht, weshalb die Methode von einigen Autoren neuerdings verurtheilt worden ist. Man macht ihr vielmehr

den Vorwurf, dass sie nicht sämmtlichen Stickstoff des Harns, sondern etwa 8—10 % weniger angebe. So sagt Herr F. A. Falck*): »Eine Methode, die Resultate liefert, welche fast um 9 % unter dem wahren Werthe bleiben, sollte zu wissenschaftlichen Untersuchungen nicht, jedenfalls nicht allein benutzt werden«, — und Herr C. Arnold**) macht aus dem gleichen Grunde die Bemerkung: »Wir sehen also, dass die Hüfner'sche Methode auch jetzt in ihrer ganzen Vollkommenheit sich zu genauen wissenschaftlichen Untersuchungen nicht eignet und wir den Falck'schen Anschauungen nur beistimmen können.«

Nun möchte ich aber fragen: Wer in aller Welt hat jemals unser Verfahren als eine allgemeine Stickstoffbestimmungsmethode für den Harn ausgegeben oder ausgeben wollen? Herr Falck, der dies annimmt, beruft sich dabei auf Schleich und fragt: »Wollte Schleich bei seinen Untersuchungen »»über das Verhalten der Harnstoffproduction bei künstlicher Steigerung der Körpertemperatur«« wirklich nur den Harnstoffgehalt des Urins bestimmen, oder war es ihm darum zu thun, die Stickstoffausscheidung zu verfolgen? Sicher (!) beabsichtigte er letzteres, wie schon daraus hervorgehen dürfte, dass er bei seinen Untersuchungen neben der Hüfner'schen auch noch die Liebig'sche und Voit-Seegen'sche Methode benutzte. Man pflegt sehr oft bei Stoffwechseluntersuchungen von »Harnstoff«bestimmungen, von »Harnstoff«ausscheidung etc. zu sprechen, während man dabei alle stickstoffhaltigen Bestandtheile des Urins im Sinne hat. Offenbar (!) wurde in dieser Weise Schleich veranlasst zu berechnen, dass das Stickstoffdeficit des Harnstoffs bei Benutzung von Urin ausgeglichen wird durch die Gasmengen, welche von der Harnsäure und dem Kreatinin geliefert werden.« Ich frage dagegen: Woher diese Insinuationen? Wer oder was gibt Herrn Falck die Berechtigung, Herrn Schleich so grundverkehrte Anschauungen und Absichten unterzuschieben? Wenn Schleich »bei seinen Untersuchungen neben der Hüfner'schen auch noch die Liebig'sche und Voit-Seegen'sche Methode benutzte«, so that er dies offenbar deshalb, um zu erfahren, welcher Antheil des Stickstoffs bei seinen Versuchen in Gestalt von Harnstoff und welcher in anderer Form ausgeschieden werde. Also gerade auf die Bestimmung des Harnstoffs neben anderen stickstoffhaltigen Harnbestandtheilen kam es ihm an. Wozu hätte er sich auch, wenn er sich

*) a. a. O. Seite 407 ff.

**) a. a. O. Seite 361.

doch einmal in allen seinen Versuchen der Mühe unterzog, den Gesammtstickstoff des Harns nach Voit-Seegen zu bestimmen, noch die weitere Mühe aufladen sollen, denselben auch noch nach Knop-Hüfner oder nach Liebig-Pflüger festzustellen? Nun sind freilich die Herren Falck und Arnold der Meinung, dass es bei »wissenschaftlichen Untersuchungen« immer nur auf die Bestimmung des Gesammtstickstoffs ankomme; auch behaupten sie, dass man in der Physiologie von Harnstoffausscheidung zu sprechen pflege, während man doch dabei an die Ausscheidung des Gesammtstickstoffs im Harne denke. Ich muss gestehen: hier gehen unsere Begriffe von »Wissenschaftlichkeit« um ein Bedeutendes aus einander. Letztere Verwechselung ist vor allen Dingen unwissenschaftlich. Allerdings wird Niemand leugnen, dass es »wissenschaftlich« sei, wenn sich Jemand die Aufgabe setzt, bei gewissen Stoffwechseluntersuchungen lediglich die Ausscheidung des Gesammtstickstoffs zu verfolgen. Es wird aber nicht minder »wissenschaftlich« genannt werden dürfen, wenn ein Anderer sein Augenmerk bloss auf die Ausscheidung einer ganz bestimmten einzelnen stickstoffhaltigen Substanz, z. B. des Harnstoffs, richtet. Es kann ja eine sehr specielle physiologische Frage sein, die er sich gestellt hat. — Die werthvollste »wissenschaftliche« Untersuchung dünkt mir indessen doch diejenige zu sein, bei deren Durchführung der betreffende Forscher sich weder mit der Feststellung des einen, noch mit derjenigen des andern Werthes allein begnügt, während deren er vielmehr beide oder mehrere gleichzeitig verfolgt: denn eine solche vergleichende Untersuchung verschafft ohne Zweifel eine tiefere und umfassendere wissenschaftliche Einsicht in die physiologischen Vorgänge, als die Verfolgung je einer der Theilaufgaben allein. Eine solche vergleichende Untersuchung aber war es, die Schleich durchzuführen unternahm. — Dass dieser Autor unter dem Namen »Harnstoff« **gerade nicht alle** stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns im Sinne hatte, ist in seiner Abhandlung obendrein ausdrücklich betont; denn nachdem darauf hingewiesen worden, dass die nach dem Hüfner'schen Verfahren gefundenen Harnstoffmengen viel weniger Stickstoff repräsentiren, als im gleichen Harne nach Voit-Seegen ermittelt ist, heisst es dort wörtlich*): »Dieses Deficit muss also auf Rechnung derjenigen stickstoffhaltigen Substanzen kommen, die täglich neben dem Harnstoffe mit dem Harne aus dem Organismus austreten«.

*) Journ. f. prakt. Chemie (II) **10**, 265; diese Zeitschrift **14**, 206.

Gegen die Anwendung der Bromlauge zur blossen Bestimmung des Harnstoffs wird freilich ebenfalls Einsprache erhoben. Wolle man, meint Herr Arnold*), bloss den Harnstoff bestimmen, so eigne sich hierzu nur das Bunsen-Salkowski'sche Verfahren. — Die Vorzüglichkeit der Bunsen'schen Methode ist allerdings zweifellos. Indessen bei Versuchen mit Harnstofflösungen, die ausserdem noch harnsaure Salze enthielten, welche mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung einen Niederschlag gaben und deshalb eine Filtration wie beim Harne nöthig machten, erhielt Bunsen**) anstatt des wirklichen Harnstoffgehaltes von 3 % die folgenden Werthe: 2,948; 2,966; 2,921; im Mittel also 2,945 oder 98,2 %. In einer Reihe anderer Versuche, wo ein wässriger Auszug eines Gemenges von Milch, Eiweiss, Blutkuchen, Muskelfaser, Sehnen, Fett, Speichel, Nasenschleim, Harnzucker, Kochsalz, Glaubersalz und phosphorsaurem Ammoniak als Lösungsmittel für den Harnstoff diente, erhielt er die Werthe: 2,932; 2,980; 2,930; 2,961; im Mittel 2,951 statt 3, also 98,4 %; und endlich in 3 weiteren Versuchen, wo dieselbe Lösung anstatt des Harnzuckers etwas Leim und einige Tropfen Galle enthielt, die Zahlen: 2,961; 2,985; 2,879; im Mittel 2,942 statt 3; also wiederum nur 98,1 %. — Jedenfalls lieferte Bunsen's Methode bei künstlich bereiteten Harnstofflösungen regelmässig ein Deficit; und zwar betrug dasselbe in dem Falle, wo die Reinheit der Lösung am wenigsten, wie in der ersten der oben angeführten 3 Versuchsreihen, getrübt worden war, im Durchschnitt 1,8 %. In wie weit dieses Deficit durch andere stickstoffhaltige Körper des Harns, die, wie Kreatin***) oder Kreatinin, beim Erhitzen mit ammoniakalischer (neuerdings alkalischer) Chlorbaryumlösung gleichfalls kohlensauren Baryt liefern, compensirt oder vielleicht sogar übercompensirt werden kann, ist nicht genügend bekannt. Nach Hoppe-Seyler soll die Bunsen'sche Methode bei zucker- oder eiweisshaltigen Harnen überhaupt nicht anwendbar sein, da beide Stoffe, Zucker wie Eiweiss, mit jenem Reagens erhitzt, ebenfalls Kohlensäure geben. Man sehe übrigens hierüber die Lehrbücher der Harnanalyse, namentlich diejenigen von Huppert (S. 282) und von Salkowski-Leube (S. 56 ff.). Jedenfalls ist klar, dass auch die vortreffliche Bunsen'sche Methode, ganz abgesehen davon, dass ihre Ausführung eine ziemliche Zeit erfor-

*) a. a. O. S. 360.
) Liebig's Annalen **65, 377 ff.
***) Bunsen, a. a. O. S. 386.

dert, als eine solche, welche die im Harne vorhandene Harnstoffmenge allein und genau zu bestimmen möglich machte, streng genommen nicht empfohlen werden darf.

In Betreff des Werthes der Bromlauge aber als Mittel zur blossen Harnstoffbestimmung äussert sich Herr Arnold kurz absprechend: »Nun ist es schon lange bekannt«, heisst es im Archive der Pharmacie (Bd. 17 S. 360), »dass bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natron auf Harn nicht nur der Harnstoff, sondern auch viele*) (?) andere normale und abnorme stickstoffhaltige Bestandtheile, wie Kreatinin, Harnsäure, Ammoniaksalze etc. ihren Stickstoff zum Theil in Gasform abgeben. Aus diesem Grunde kann die Methode nicht zur Bestimmung des Harnstoffs allein dienen etc.« Wie gross aber der Fehler werden könnte, der aus der eben erwähnten Thatsache entspringen mag, darüber hat es Herr Arnold unterlassen, sich und Anderen Rechenschaft zu geben; und doch enthält bereits Herrn Schleich's Abhandlung über die Bedeutung dieses Fehlers sehr gewissenhafte Schätzungen. Herr Falck, der im Wesentlichen die betreffenden Angaben Hüfner's und Schleich's bestätigt, gibt wenigstens die procentischen Mengen von Stickgas an, welche bei Einwirkung der Lauge auf Harnsäure, Kreatin, Kreatinin und Ammoniaksalze ausgetrieben werden.

Schleich hat zunächst die Stickgasmengen geschätzt, welche bei der Zersetzung der im Harne enthaltenen Harnsäure- und Kreatininmengen frei werden und sich zu dem vom Harnstoffe herrührenden Stickgasvolumen hinzu addiren könnten. Er fand, dass dieses tägliche Plus höchstens 0,41 *g* Harnstoff entsprechen würde, einer Menge also, die bei einer täglichen Harnstoffausfuhr von 40 *g* einen positiven Fehler von 1 % anzeigt. Da nun Schleich in den Vorversuchen mit seiner Harnstofflösung, wie Andere, natürlich regelmässig ein Deficit fand, — ein solches, das bei etwa $^1/_2$ procentiger Lösung 1 %, bei $^1/_3$ procentiger 0,75 % betrug, — so durfte er erwarten, dass, wenn er mit so stark verdünnten Harnen arbeitete, dass dieselben höchstens $^1/_2$ % Harnstoff enthielten, statt der an einem Tage wirklich ausgeschiedenen 40 *g* von ihm nur 39,60 würden gefunden werden. Dieses Deficit an Harnstoff**) nun, = 0,40 *g* pro die, werde, so meinte

*) Dass die wichtige Hippursäure keinen Stickstoff ausgibt, haben schon Knop und Hüfner gezeigt. — Welches aber sind die vielen abnormen Bestandtheile? J.

**) Nicht zu verwechseln mit dem Deficit am Gesammtstickstoffe des Harns, — was aber Herr Falck bei der Kritik von Herrn Schleich's Arbeit gethan hat!

Schleich, durch jene von der Harnsäure und dem Kreatinin herrührende Stickgasmenge, die äquivalent 0,41 *g* Harnstoff ist, in beinahe idealer Weise compensirt; — eine Schlussfolgerung, gegen die sich gewiss nichts einwenden lässt.

Indessen darf ich es nicht unterlassen, nun meinerseits eine neue Berechnungsweise anzustellen. Nach den neueren Lehrbüchern der Harnanalyse*) beträgt die tägliche Ammoniakausscheidung im Durchschnitte 0,7 *g*, oder von 1500 *cc* auf 100 *cc* Harn berechnet 0,0466 %. Nimmt man nun mit Herrn Falck an, dass starke Bromlauge aus Ammonsalzen circa 99,70 % von deren Stickstoffgehalte entwickelt, so ergibt dies eine Menge von 0,0400 *g* Stickstoff auf 100 *cc* Harn.

Nimmt man weiter die täglich ausgeschiedene Harnsäuremenge = 0,6 *g*, somit den Procentgehalt des Harns an Harnsäure = 0,040 an, und setzt man ferner die durch Bromlauge aus Harnsäure ausgeschiedene Stickstoffmenge mit Falck**) etwa 47,78 % von deren Gesammtstickstoff gleich, so erhält man den von der Harnsäure herrührenden Procentgehalt des Harns an Stickstoff = 0,006.

Endlich, bei einer täglichen Kreatininausscheidung von 0,7 *g* beträgt der Procentgehalt des Harns an dieser Base 0,0466; und da nun Kreatinin gegen Bromlauge 37,43 % seines Stickstoffs abgibt, so macht die aus 100 Harn gewonnene vom Kreatinin stammende Stickstoffmenge 0,006 *g* aus, also genau so viel, wie der von der Harnsäure stammende Antheil.

Addirt man die letzteren beiden Zahlen, so ergeben sich, als von Harnsäure und Kreatinin herrührend, für 100 *cc* Harn 0,012 *g* Stickstoff, eine Summe, die 0,025 *g* Harnstoff äquivalent ist. Betrüge nun die täglich ausgeschiedene Harnstoffmenge auch nur 30 *g*, also der mittlere Gehalt von 100 *cc* Harn daran bloss 2 *g*, so würde durch die gleichzeitige Einwirkung der Lauge auf Kreatinin und Harnsäure dieser wirkliche Werth bis auf 2,025, also um 1,2 %, vermehrt.

Ich glaube indessen nicht fehl zu gehen, wenn ich dieses fehlerhafte Plus in der Regel weit niedriger und zwar auf höchstens 0,9 % veranschlage. Alle Beobachter stimmen ja darin überein, dass die Harnsäure von der Bromlauge nur sehr allmählich angegriffen wird und dass, ehe jene oben angegebene Stickgasmenge bei Anwendung des Hüfner-

*) Vergleiche z. B. Salkowski-Leube, Berlin 1882, S. 199.

**) a. a. O. S. 407. — Uebrigens ist von Hüfner und Anderen beobachtet, dass die Entwickelung der angegebenen Menge von Stickgas aus Harnsäure sehr lange Zeit in Anspruch nimmt.

dert, als eine solche, welche die im Harne vorhandene Harnstoffmenge allein und genau zu bestimmen möglich machte, streng genommen nicht empfohlen werden darf.

In Betreff des Werthes der Bromlauge aber als Mittel zur blossen Harnstoffbestimmung äussert sich Herr Arnold kurz absprechend: »Nun ist es schon lange bekannt«, heisst es im Archive der Pharmacie (Bd. 17 S. 360), »dass bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natron auf Harn nicht nur der Harnstoff, sondern auch viele*) (?) andere normale und abnorme stickstoffhaltige Bestandtheile, wie Kreatinin, Harnsäure, Ammoniaksalze etc. ihren Stickstoff zum Theil in Gasform abgeben. Aus diesem Grunde kann die Methode nicht zur Bestimmung des Harnstoffs allein dienen etc.« Wie gross aber der Fehler werden könnte, der aus der eben erwähnten Thatsache entspringen mag, darüber hat es Herr Arnold unterlassen, sich und Anderen Rechenschaft zu geben; und doch enthält bereits Herrn Schleich's Abhandlung über die Bedeutung dieses Fehlers sehr gewissenhafte Schätzungen. Herr Falck, der im Wesentlichen die betreffenden Angaben Hüfner's und Schleich's bestätigt, gibt wenigstens die procentischen Mengen von Stickgas an, welche bei Einwirkung der Lauge auf Harnsäure, Kreatin, Kreatinin und Ammoniaksalze ausgetrieben werden.

Schleich hat zunächst die Stickgasmengen geschätzt, welche bei der Zersetzung der im Harne enthaltenen Harnsäure- und Kreatininmengen frei werden und sich zu dem vom Harnstoffe herrührenden Stickgasvolumen hinzu addiren könnten. Er fand, dass dieses tägliche Plus höchstens 0,41 *g* Harnstoff entsprechen würde, einer Menge also, die bei einer täglichen Harnstoffausfuhr von 40 *g* einen positiven Fehler von 1 % anzeigt. Da nun Schleich in den Vorversuchen mit seiner Harnstofflösung, wie Andere, natürlich regelmässig ein Deficit fand, — ein solches, das bei etwa $^1/_2$ procentiger Lösung 1 %, bei $^1/_3$ procentiger 0,75 % betrug, — so durfte er erwarten, dass, wenn er mit so stark verdünnten Harnen arbeitete, dass dieselben höchstens $^1/_2$ % Harnstoff enthielten, statt der an einem Tage wirklich ausgeschiedenen 40 *g* von ihm nur 39,60 würden gefunden werden. Dieses Deficit an Harnstoff**) nun, = 0,40 *g* pro die, werde, so meinte

*) Dass die wichtige Hippursäure keinen Stickstoff ausgibt, haben schon Knop und Hüfner gezeigt. — Welches aber sind die vielen abnormen Bestandtheile? J.

**) Nicht zu verwechseln mit dem Deficit am Gesammtstickstoffe des Harns, — was aber Herr Falck bei der Kritik von Herrn Schleich's Arbeit gethan hat!

Schleich, durch jene von der Harnsäure und dem Kreatinin herrührende Stickgasmenge, die äquivalent 0,41 *g* Harnstoff ist, in beinahe idealer Weise compensirt; — eine Schlussfolgerung, gegen die sich gewiss nichts einwenden lässt.

Indessen darf ich es nicht unterlassen, nun meinerseits eine neue Berechnungsweise anzustellen. Nach den neueren Lehrbüchern der Harnanalyse*) beträgt die tägliche Ammoniakausscheidung im Durchschnitte 0,7 *g*, oder von 1500 *cc* auf 100 *cc* Harn berechnet 0,0466 %. Nimmt man nun mit Herrn Falck an, dass starke Bromlauge aus Ammonsalzen circa 99,70 % von deren Stickstoffgehalte entwickelt, so ergibt dies eine Menge von 0,0400 *g* Stickstoff auf 100 *cc* Harn.

Nimmt man weiter die täglich ausgeschiedene Harnsäuremenge = 0,6 *g*, somit den Procentgehalt des Harns an Harnsäure = 0,040 an, und setzt man ferner die durch Bromlauge aus Harnsäure ausgeschiedene Stickstoffmenge mit Falck**) etwa 47,78 % von deren Gesammtstickstoff gleich, so erhält man den von der Harnsäure herrührenden Procentgehalt des Harns an Stickstoff = 0,006.

Endlich, bei einer täglichen Kreatininausscheidung von 0,7 *g* beträgt der Procentgehalt des Harns an dieser Base 0,0466; und da nun Kreatinin gegen Bromlauge 37,43 % seines Stickstoffs abgibt, so macht die aus 100 Harn gewonnene vom Kreatinin stammende Stickstoffmenge 0,006 *g* aus, also genau so viel, wie der von der Harnsäure stammende Antheil.

Addirt man die letzteren beiden Zahlen, so ergeben sich, als von Harnsäure und Kreatinin herrührend, für 100 *cc* Harn 0,012 *g* Stickstoff, eine Summe, die 0,025 *g* Harnstoff äquivalent ist. Betrüge nun die täglich ausgeschiedene Harnstoffmenge auch nur 30 *g*, also der mittlere Gehalt von 100 *cc* Harn daran bloss 2 *g*, so würde durch die gleichzeitige Einwirkung der Lauge auf Kreatinin und Harnsäure dieser wirkliche Werth bis auf 2,025, also um 1,2 %, vermehrt.

Ich glaube indessen nicht fehl zu gehen, wenn ich dieses fehlerhafte Plus in der Regel weit niedriger und zwar auf höchstens 0,9 % veranschlage. Alle Beobachter stimmen ja darin überein, dass die Harnsäure von der Bromlauge nur sehr allmählich angegriffen wird und dass, ehe jene oben angegebene Stickgasmenge bei Anwendung des Hüfner-

*) Vergleiche z. B. Salkowski-Leube, Berlin 1882, S. 199.

**) a. a. O. S. 407. — Uebrigens ist von Hüfner und Anderen beobachtet, dass die Entwickelung der angegebenen Menge von Stickgas aus Harnsäure sehr lange Zeit in Anspruch nimmt.

folgte, die Grössenordnung, zu der die Differenz gehört, zeigt sich vielmehr wesentlich durch den Gesundheitszustand der Personen bedingt, von denen die untersuchten Harne stammen, und zwar ist sie bei Fieberharnen die höchste. Während die Methode Liebig-Pflüger bei normalem Harne von einem Gehalte an Harnstoff = 2,47 % nur ein Plus von 0,0474 oder 1,92 %, liefert sie bei Fieberharn von 2,59 % Harnstoff bereits ein Plus von 0,117 *g* = 4,57 % der Gesammtmenge, und bei Fieberharn von 2,86 % Harnstoff sogar ein solches von 0,225 *g* oder ein angebliches Plus von 7,8 % Harnstoff.

Dass mit wachsender Harnstoffausfuhr auch die Ausscheidung der übrigen stickstoffhaltigen Harnbestandtheile steigt, ist wohl bekannt; es ist aber ebenso bekannt, dass von der Liebig'schen Quecksilberlösung nicht bloss der Harnstoff, sondern eben auch noch eine ganze Reihe jener anderen stickstoffhaltigen Bestandtheile mit gefällt wird.*) Ob man das als einen Vorzug dieser letzteren Methode vor den übrigen betrachten soll oder darf, darüber wird weiter unten noch mit einigen Worten die Rede sein.

Bemerkenswerth, wenn auch schon bekannt, ist das Verhalten der diabetischen Harne gegen unser Reagens. Versuchsreihe VII auf Tabelle II liefert dafür ein auffallendes Beispiel. Es war ein Harn mit 6 % Zucker. Legte ich hier, wie sonst immer, der Berechnung die empirische Zahl 354,3 als Constante zu Grunde, so erhielt ich einen Harnstoffgehalt grösser selbst wie nach dem Verfahren von Liebig-Pflüger; benutzte ich dagegen die theoretisch geforderte Zahl 371,4, so sank der Werth wieder unter jenen und zwar um 1,12 %. In den folgenden Versuchen VIII—XI, die gleichfalls diabetische Harne aber solche mit minderem Zuckergehalte betrafen, zeigte sich indessen, trotz Benutzung der Constanten 354,3, gegenüber den Zahlen nach Liebig-Pflüger doch wiederum ein Deficit.

Die in der Literatur vorkommenden Angaben über den Einfluss gleichzeitig vorhandenen Zuckers und noch einiger anderer reducirender Stoffe auf die grössere oder geringere Vollkommenheit der von der Bromlauge zu vollbringenden Leistung widersprechen sich häufig und vermögen nach irgend einer Seite hin ein sicheres Vertrauen nicht zu erwecken.

*) Man vergleiche hierüber die Lehrbücher der Harnanalyse, namentlich Neubauer u. Vogel, bearbeitet von Huppert, Wiesbaden 1881, S. 271—273; ferner Salkowski u. Leube, Berlin 1882, S. 46—51.

Um in dieser Sache ein eigenes Urtheil zu gewinnen, stellte ich mehrere vergleichende Versuchsreihen mit ungefähr 1 procentigen Harnstofflösungen an, denen verschiedene Mengen von chemisch reinem Traubenzucker *) zugesetzt waren. In Tabelle III lasse ich ohne Weiteres die gefundenen Resultate folgen.

Tabelle III.
Versuche mit 1 procentigen Harnstofflösungen.

No. der Versuchsreihe.	Zuckergehalt der Harnstofflösung.	Gefundener Harnstoff nach		Mittelwerthe nach		Plus in Procenten des Gesammtharnstoffs nach Knop-Hüfner. %
		Liebig-Pflüger %	Knop-Hüfner %	Liebig-Pflüger %	Knop-Hüfner %	
I.	6 %	0,985	1,008 1,033 1,005 1,028	0,985	1,0185	3,40
II.	5 %	0,984	1,007 1,015	0,984	1,011	2,74
III.	3 %	0,984 0,995	1,022 1,003	0,989	1,0125	2,38
IV.	1 %	0,984	1,0096 0,9977	0,984	1,0036	1,99

Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich in der That das unzweifelhafte Resultat, dass Gegenwart von Traubenzucker die Entbindung des Stickgases befördert; dass auch, je grösser der Zuckergehalt, um so grösser im Allgemeinen jener förderliche Einfluss ist; dass indessen selbst ein Zuckergehalt von 6 % das Freiwerden der gesammten von der Theorie geforderten Stickgasmenge noch nicht zu bewirken vermag; denn multiplicirt man die Zahl 1,0185 mit dem Bruche $\frac{354,3}{371,4}$, so erhält man den Werth 0,972 statt 0,985.

*) Den bezüglichen Traubenzucker hatte ich mir selbst aus reinem Rohrzucker nach dem von Worm Müller und Otto (Journ. f. prakt. Chemie (II) **26**, 78—103; diese Zeitschrift **23**, 82—85) angegebenen Verfahren dargestellt.

Das auffallende Resultat, welches der erste von mir untersuchte diabetische Harn (Versuchsreihe VII in Tabelle II) geliefert hatte, war mir indessen Aufforderung genug, auch noch den Einfluss eines andern Körpers, dessen Vorhandensein in diabetischen Harnen neuerdings freilich stark wieder bezweifelt wird, auf unsern Zersetzungsvorgang zu prüfen, — ich meine den Einfluss des Acetessigäthers.

Für diese Versuche benutzte ich wiederum zuerst reine Harnstofflösungen, denen je ein bestimmter Gehalt an Acetessigäther*) beigebracht war. Letzteres geschah so, dass zunächst Lösungen successiv steigender Mengen des Esters in Wasser (durch längeres Schütteln) hergestellt und dann aus gleichen Volumtheilen dieser und einer etwa 2 procentigen Harnstofflösung der Reihe nach die gewünschten Gemische bereitet wurden. Die vergleichenden Versuche wurden nur mit Bromlauge, nicht auch nach Liebig-Pflüger, ausgeführt. Die Resultate derselben sind nun, wie folgende Tabelle IV lehrt, höchst bemerkenswerth.

Tabelle IV.

No. der Versuchsreihe.	Gefundener Harnstoff vor dem Zusatze von Acetessigäther. %	Gefundener Harnstoff nach dem Zusatze des Esters. %	Procentgehalt an Ester.	Resultate von Col III, nach Multiplication mit dem Bruche $\frac{354,3}{371,4}$ %	Differenz der Resultate der Col. V von denen der Col. II.
I.	0,9835	1,024	1,0	0,978	— 0,0045 = — 0,46 %
II.	0,9972	1,044	4,0	0,9962	— 0,0010 = — 0,10 %
III.	1,00105	1,0445	5,0	0,9966	— 0,0044 = — 0,44 %
IV.	1,00105	1,04305	5,0	0,9953	— 0,0057 = — 0,57 %
V.	0,9835	1,031	5,0	0,9837	+ 0,0002 = + 0,02 %
VI.	0,9835	1,034	5,0	0,9866	+ 0,0031 = + 0,31 %

Durch die Gegenwart des Acetessigäthers wird also bei blossen Harnstofflösungen das gewöhnliche Deficit nahezu vollkommen beseitigt, und dabei zeigt sich auffallender Weise der Procentgehalt der

*) Das angewandte Präparat war von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen und zeigte einen Siedepunkt von 178° bei 727 mm Barometerstand.

Lösung an Ester von kaum welchem Belang.*) Allein der die Stickstoffentwickelung befördernde Einfluss des Körpers verschwindet auch gegenüber normalen Harnen nicht, wie folgende Versuche zeigen.

Tabelle V.

Versuche mit normalem eigenen Harne, dem gegen 1 % Acetessigäther zugefügt worden.

Nummer der Versuchsreihe.	In 100 cc Harn gefundener Harnstoff, nach Liebig-Pflüger	In 100 cc Harn nach Knop-Hüfner gefundener Harnstoff		Differenz der mit Ester erhaltenen Resultate von den ohne Ester erhaltenen.	Bemerkungen.
		ohne Ester	mit Ester		
	g	g	g		
I.	—	1,3601	1,3713	+ 0,0112 = + 0,82 %	Bei Berechnung der ohne Ester erhaltenen Versuchsergebnisse wurde die empirische Constante 354,3, bei den mit Ester erhaltenen die theoretische = 371,4 zu Grunde gelegt.
II.	—	1,6132	1,6042	— 0,0090 = — 0,55 %	
III.	2,48	2,3217	2,3103	— 0,0114 = — 0,49 %	
IV.	2,09	2,0132	1,9827	— 0,0305 = — 1,5 %	

Man ersieht aus Vorstehendem gleichzeitig, dass die Menge des nach Knop-Hüfner bestimmten Harnstoffs trotz dem vorherigen Zusatze von Acetessigäther doch noch hinter der nach Liebig-Pflüger angeblich gefundenen Menge zurückbleibt.

Worin im Besonderen die Wirkung des Zuckers oder auch diejenige des Acetessigäthers während des Ablaufes unserer Zersetzung bestehe, lässt sich mit Bestimmtheit bisher nicht sagen.

Von gewisser Seite**) ist bekanntlich die Vermuthung ausgesprochen worden, dass derjenige Bruchtheil des Stickstoffs, der für gewöhnlich nicht gasförmig entweicht, in Gestalt von Cyansäure zurückbleibe; von anderer Seite dagegen***) ist behauptet worden, dass derselbe zu Salpetersäure verbrenne und als salpetersaures Salz in Lösung bleibe. Wäre

*) Aus dieser Thatsache geht zugleich auch hervor, dass die Zunahme des gemessenen Gasvolumens nicht etwa durch die Dampftension des hochsiedenden Esters bedingt sein kann.

) Foster, William, siehe Jahresber. über die Fortschritte der Thierchemie **9, 150.

***) Fauconnier; ebenda **10**, 113; diese Zeitschrift **19**, 508.

das letztere der Fall, so dürfte man sich vielleicht vorstellen, dass der Zucker und ebenso auch der Acetessigäther nach Art der glühenden Kupferspiralen bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger Verbindungen wirke; dass nämlich beide die unerwünschten Oxydationsproducte des Stickstoffs zerlegen, oder deren Bildung von vornherein verhindern.

Um aber diese Frage sicher zu entscheiden, dürfte es nöthig sein, sogleich grössere Mengen reinen Harnstoffs mit unserer Lauge zu zersetzen. Erst dann wäre Hoffnung, aus der grossen Masse eingedampfter Lauge vielleicht eine wägbare Menge eines stickstoffhaltigen Productes zu isoliren, welche eine genaue chemische Prüfung und Analyse erlaubte.

Man darf von jeder guten, den Zwecken der quantitativen Analyse dienenden Methode erwarten, dass 1) ihre Resultate möglichst scharf und genau, 2) dass die Methode selber einfach und dass 3) ihre Anwendung eine rasche, möglichst wenig zeitraubende sei. Ich muss bekennen, dass die Methode Knop-Hüfner während meiner Versuche in all diesen Beziehungen ihre Probe bestanden hat.

Wie genaue Resultate man damit erzielen kann und wie constant dieselben unter gleichen Bedingungen ausfallen, das wird bei Betrachtung von Tabelle I genügend ersichtlich. Die verschiedenartigen und abweichenden Resultate Anderer lassen sich dagegen begreifen, wenn man erfährt, wie sie bald in der Zusammensetzung der Lauge, bald am Apparate Veränderungen angebracht.

Wenn man der Methode etwa daraus einen Vorwurf machen sollte, dass man bei ihr auf eine ganz bestimmte Lauge angewiesen, dass ferner die gewünschte Zersetzung nicht vollständig und dass deshalb eine empirische Constante in die Berechnungsformel aufgenommen ist, so möchte ich fragen, ob sich denn die Sache bei der Titrirmethode nach Liebig-Pflüger anders verhält? Nur bei einem ganz bestimmten Titer der Quecksilberlösung erhält man den weissen Niederschlag von der bekannten complicirten Zusammensetzung; und wenn die Harnstofflösung nicht gerade 2 procentig, sondern verdünnter oder concentrirter ist, so bedarf es zur Berechnung des richtigen Werthes jedesmal einer Correctur mit Hülfe einer Zahl, die ja auch nur auf empirischem Wege ermittelt ist.

Aber das ist es auch nicht, weshalb die Methode von einigen Autoren neuerdings verurtheilt worden ist. Man macht ihr vielmehr

den Vorwurf, dass sie nicht sämmtlichen Stickstoff des Harns, sondern etwa 8—10 % weniger angebe. So sagt Herr F. A. Falck*): »Eine Methode, die Resultate liefert, welche fast um 9 % unter dem wahren Werthe bleiben, sollte zu wissenschaftlichen Untersuchungen nicht, jedenfalls nicht allein benutzt werden«, — und Herr C. Arnold**) macht aus dem gleichen Grunde die Bemerkung: »Wir sehen also, dass die Hüfner'sche Methode auch jetzt in ihrer ganzen Vollkommenheit sich zu genauen wissenschaftlichen Untersuchungen nicht eignet und wir den Falck'schen Anschauungen nur beistimmen können.«

Nun möchte ich aber fragen: Wer in aller Welt hat jemals unser Verfahren als eine allgemeine Stickstoffbestimmungsmethode für den Harn ausgegeben oder ausgeben wollen? Herr Falck, der dies annimmt, beruft sich dabei auf Schleich und fragt: »Wollte Schleich bei seinen Untersuchungen »»über das Verhalten der Harnstoffproduction bei künstlicher Steigerung der Körpertemperatur«« wirklich nur den Harnstoffgehalt des Urins bestimmen, oder war es ihm darum zu thun, die Stickstoffausscheidung zu verfolgen? Sicher (!) beabsichtigte er letzteres, wie schon daraus hervorgehen dürfte, dass er bei seinen Untersuchungen neben der Hüfner'schen auch noch die Liebig'sche und Voit-Seegen'sche Methode benutzte. Man pflegt sehr oft bei Stoffwechseluntersuchungen von »Harnstoff«bestimmungen, von »Harnstoff«ausscheidung etc. zu sprechen, während man dabei alle stickstoffhaltigen Bestandtheile des Urins im Sinne hat. Offenbar (!) wurde in dieser Weise Schleich veranlasst zu berechnen, dass das Stickstoffdeficit des Harnstoffs bei Benutzung von Urin ausgeglichen wird durch die Gasmengen, welche von der Harnsäure und dem Kreatinin geliefert werden.« Ich frage dagegen: Woher diese Insinuationen? Wer oder was gibt Herrn Falck die Berechtigung, Herrn Schleich so grundverkehrte Anschauungen und Absichten unterzuschieben? Wenn Schleich »bei seinen Untersuchungen neben der Hüfner'schen auch noch die Liebig'sche und Voit-Seegen'sche Methode benutzte«, so that er dies offenbar deshalb, um zu erfahren, welcher Antheil des Stickstoffs bei seinen Versuchen in Gestalt von Harnstoff und welcher in anderer Form ausgeschieden werde. Also gerade auf die Bestimmung des Harnstoffs neben anderen stickstoffhaltigen Harnbestandtheilen kam es ihm an. Wozu hätte er sich auch, wenn er sich

*) a. a. O. Seite 407 ff.

**) a. a. O. Seite 361.

doch einmal in allen seinen Versuchen der Mühe unterzog, den Gesammtstickstoff des Harns nach Voit-Seegen zu bestimmen, noch die weitere Mühe aufladen sollen, denselben auch noch nach Knop-Hüfner oder nach Liebig-Pflüger festzustellen? Nun sind freilich die Herren Falck und Arnold der Meinung, dass es bei »wissenschaftlichen Untersuchungen« immer nur auf die Bestimmung des Gesammtstickstoffs ankomme; auch behaupten sie, dass man in der Physiologie von Harnstoffausscheidung zu sprechen pflege, während man doch dabei an die Ausscheidung des Gesammtstickstoffs im Harne denke. Ich muss gestehen: hier gehen unsere Begriffe von »Wissenschaftlichkeit« um ein Bedeutendes aus einander. Letztere Verwechselung ist vor allen Dingen unwissenschaftlich. Allerdings wird Niemand leugnen, dass es »wissenschaftlich« sei, wenn sich Jemand die Aufgabe setzt, bei gewissen Stoffwechseluntersuchungen lediglich die Ausscheidung des Gesammtstickstoffs zu verfolgen. Es wird aber nicht minder »wissenschaftlich« genannt werden dürfen, wenn ein Anderer sein Augenmerk bloss auf die Ausscheidung einer ganz bestimmten einzelnen stickstoffhaltigen Substanz, z. B. des Harnstoffs, richtet. Es kann ja eine sehr specielle physiologische Frage sein, die er sich gestellt hat. — Die werthvollste »wissenschaftliche« Untersuchung dünkt mir indessen doch diejenige zu sein, bei deren Durchführung der betreffende Forscher sich weder mit der Feststellung des einen, noch mit derjenigen des andern Werthes allein begnügt, während deren er vielmehr beide oder mehrere gleichzeitig verfolgt: denn eine solche vergleichende Untersuchung verschafft ohne Zweifel eine tiefere und umfassendere wissenschaftliche Einsicht in die physiologischen Vorgänge, als die Verfolgung je einer der Theilaufgaben allein. Eine solche vergleichende Untersuchung aber war es, die Schleich durchzuführen unternahm. — Dass dieser Autor unter dem Namen »Harnstoff« **gerade** nicht **alle** stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns im Sinne hatte, ist in seiner Abhandlung obendrein ausdrücklich betont; denn nachdem darauf hingewiesen worden, dass die nach dem Hüfner'schen Verfahren gefundenen Harnstoffmengen viel weniger Stickstoff repräsentiren, als im gleichen Harne nach Voit-Seegen ermittelt ist, heisst es dort wörtlich*): »Dieses Deficit muss also auf Rechnung derjenigen stickstoffhaltigen Substanzen kommen, die täglich neben dem Harnstoffe mit dem Harne aus dem Organismus austreten«.

*) Journ. f. prakt. Chemie (II) **10**, 265; diese Zeitschrift **14**, 206.

Gegen die Anwendung der Bromlauge zur blossen Bestimmung des Harnstoffs wird freilich ebenfalls Einsprache erhoben. Wolle man, meint Herr Arnold*), bloss den Harnstoff bestimmen, so eigne sich hierzu nur das Bunsen-Salkowski'sche Verfahren. — Die Vorzüglichkeit der Bunsen'schen Methode ist allerdings zweifellos. Indessen bei Versuchen mit Harnstofflösungen, die ausserdem noch harnsaure Salze enthielten, welche mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung einen Niederschlag gaben und deshalb eine Filtration wie beim Harne nöthig machten, erhielt Bunsen**) anstatt des wirklichen Harnstoffgehaltes von 3 % die folgenden Werthe: 2,948; 2,966; 2,921; im Mittel also 2,945 oder 98,2 %. In einer Reihe anderer Versuche, wo ein wässriger Auszug eines Gemenges von Milch, Eiweiss, Blutkuchen, Muskelfaser, Sehnen, Fett, Speichel, Nasenschleim, Harnzucker, Kochsalz, Glaubersalz und phosphorsaurem Ammoniak als Lösungsmittel für den Harnstoff diente, erhielt er die Werthe: 2,932; 2,980; 2,930; 2,961; im Mittel 2,951 statt 3, also 98,4 %; und endlich in 3 weiteren Versuchen, wo dieselbe Lösung anstatt des Harnzuckers etwas Leim und einige Tropfen Galle enthielt, die Zahlen: 2,961; 2,985; 2,879; im Mittel 2,942 statt 3; also wiederum nur 98,1 %. — Jedenfalls lieferte Bunsen's Methode bei künstlich bereiteten Harnstofflösungen regelmässig ein Deficit; und zwar betrug dasselbe in dem Falle, wo die Reinheit der Lösung am wenigsten, wie in der ersten der oben angeführten 3 Versuchsreihen, getrübt worden war, im Durchschnitt 1,8 %. In wie weit dieses Deficit durch andere stickstoffhaltige Körper des Harns, die, wie Kreatin***) oder Kreatinin, beim Erhitzen mit ammoniakalischer (neuerdings alkalischer) Chlorbaryumlösung gleichfalls kohlensauren Baryt liefern, compensirt oder vielleicht sogar übercompensirt werden kann, ist nicht genügend bekannt. Nach Hoppe-Seyler soll die Bunsen'sche Methode bei zucker- oder eiweisshaltigen Harnen überhaupt nicht anwendbar sein, da beide Stoffe, Zucker wie Eiweiss, mit jenem Reagens erhitzt, ebenfalls Kohlensäure geben. Man sehe übrigens hierüber die Lehrbücher der Harnanalyse, namentlich diejenigen von Huppert (S. 282) und von Salkowski-Leube (S. 56 ff.). Jedenfalls ist klar, dass auch die vortreffliche Bunsen'sche Methode, ganz abgesehen davon, dass ihre Ausführung eine ziemliche Zeit erfor-

*) a. a. O. S. 360.
) Liebig's Annalen **65, 377 ff.
***) Bunsen, a. a. O. S. 386.

dert, als eine solche, welche die im Harne vorhandene Harnstoffmenge allein und genau zu bestimmen möglich machte, streng genommen nicht empfohlen werden darf.

In Betreff des Werthes der Bromlauge aber als Mittel zur blossen Harnstoffbestimmung äussert sich Herr Arnold kurz absprechend: »Nun ist es schon lange bekannt«, heisst es im Archive der Pharmacie (Bd. 17 S. 360), »dass bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natron auf Harn nicht nur der Harnstoff, sondern auch viele*) (?) andere normale und abnorme stickstoffhaltige Bestandtheile, wie Kreatinin, Harnsäure, Ammoniaksalze etc. ihren Stickstoff zum Theil in Gasform abgeben. Aus diesem Grunde kann die Methode nicht zur Bestimmung des Harnstoffs allein dienen etc.« Wie gross aber der Fehler werden könnte, der aus der eben erwähnten Thatsache entspringen mag, darüber hat es Herr Arnold unterlassen, sich und Anderen Rechenschaft zu geben; und doch enthält bereits Herrn Schleich's Abhandlung über die Bedeutung dieses Fehlers sehr gewissenhafte Schätzungen. Herr Falck, der im Wesentlichen die betreffenden Angaben Hüfner's und Schleich's bestätigt, gibt wenigstens die procentischen Mengen von Stickgas an, welche bei Einwirkung der Lauge auf Harnsäure, Kreatin, Kreatinin und Ammoniaksalze ausgetrieben werden.

Schleich hat zunächst die Stickgasmengen geschätzt, welche bei der Zersetzung der im Harne enthaltenen Harnsäure- und Kreatininmengen frei werden und sich zu dem vom Harnstoffe herrührenden Stickgasvolumen hinzu addiren könnten. Er fand, dass dieses tägliche Plus höchstens 0,41 *g* Harnstoff entsprechen würde, einer Menge also, die bei einer täglichen Harnstoffausfuhr von 40 *g* einen positiven Fehler von 1 % anzeigt. Da nun Schleich in den Vorversuchen mit seiner Harnstofflösung, wie Andere, natürlich regelmässig ein Deficit fand, — ein solches, das bei etwa $^1/_2$ procentiger Lösung 1 %, bei $^1/_3$ procentiger 0,75 % betrug, — so durfte er erwarten, dass, wenn er mit so stark verdünnten Harnen arbeitete, dass dieselben höchstens $^1/_2$ % Harnstoff enthielten, statt der an einem Tage wirklich ausgeschiedenen 40 *g* von ihm nur 39,60 würden gefunden werden. Dieses Deficit an Harnstoff**) nun, = 0,40 *g* pro die, werde, so meinte

*) Dass die wichtige Hippursäure keinen Stickstoff ausgibt, haben schon Knop und Hüfner gezeigt. — Welches aber sind die vielen abnormen Bestandtheile? J.

**) Nicht zu verwechseln mit dem Deficit am Gesammtstickstoffe des Harns, — was aber Herr Falck bei der Kritik von Herrn Schleich's Arbeit gethan hat!

Schleich, durch jene von der Harnsäure und dem Kreatinin herrührende Stickgasmenge, die äquivalent 0,41 *g* Harnstoff ist, in beinahe idealer Weise compensirt; — eine Schlussfolgerung, gegen die sich gewiss nichts einwenden lässt.

Indessen darf ich es nicht unterlassen, nun meinerseits eine neue Berechnungsweise anzustellen. Nach den neueren Lehrbüchern der Harnanalyse*) beträgt die tägliche Ammoniakausscheidung im Durchschnitte 0,7 *g*, oder von 1500 *cc* auf 100 *cc* Harn berechnet 0,0466 %. Nimmt man nun mit Herrn Falck an, dass starke Bromlauge aus Ammonsalzen circa 99,70 % von deren Stickstoffgehalte entwickelt, so ergibt dies eine Menge von 0,0400 *g* Stickstoff auf 100 *cc* Harn.

Nimmt man weiter die täglich ausgeschiedene Harnsäuremenge = 0,6 *g*, somit den Procentgehalt des Harns an Harnsäure = 0,040 an, und setzt man ferner die durch Bromlauge aus Harnsäure ausgeschiedene Stickstoffmenge mit Falck**) etwa 47,78 % von deren Gesammtstickstoff gleich, so erhält man den von der Harnsäure herrührenden Procentgehalt des Harns an Stickstoff = 0,006.

Endlich, bei einer täglichen Kreatininausscheidung von 0,7 *g* beträgt der Procentgehalt des Harns an dieser Base 0,0466; und da nun Kreatinin gegen Bromlauge 37,43 % seines Stickstoffs abgibt, so macht die aus 100 Harn gewonnene vom Kreatinin stammende Stickstoffmenge 0,006 *g* aus, also genau so viel, wie der von der Harnsäure stammende Antheil.

Addirt man die letzteren beiden Zahlen, so ergeben sich, als von Harnsäure und Kreatinin herrührend, für 100 *cc* Harn 0,012 *g* Stickstoff, eine Summe, die 0,025 *g* Harnstoff äquivalent ist. Betrüge nun die täglich ausgeschiedene Harnstoffmenge auch nur 30 *g*, also der mittlere Gehalt von 100 *cc* Harn daran bloss 2 *g*, so würde durch die gleichzeitige Einwirkung der Lauge auf Kreatinin und Harnsäure dieser wirkliche Werth bis auf 2,025, also um 1,2 %, vermehrt.

Ich glaube indessen nicht fehl zu gehen, wenn ich dieses fehlerhafte Plus in der Regel weit niedriger und zwar auf höchstens 0,9 % veranschlage. Alle Beobachter stimmen ja darin überein, dass die Harnsäure von der Bromlauge nur sehr allmählich angegriffen wird und dass, ehe jene oben angegebene Stickgasmenge bei Anwendung des Hüfner-

*) Vergleiche z. B. Salkowski-Leube, Berlin 1882, S. 199.

**) a. a. O. S. 407. — Uebrigens ist von Hüfner und Anderen beobachtet, dass die Entwickelung der angegebenen Menge von Stickgas aus Harnsäure sehr lange Zeit in Anspruch nimmt.

schen Apparates aus ihr entweicht, sehr viel mehr Zeit verstreicht, als in der Regel zu einer genauen Harnstoffbestimmung bei reinen Harnstofflösungen nothwendig ist; und doch darf man nach meinen Erfahrungen schon nach etwa 20—25 Minuten den Versuch mit Harn dreist unterbrechen, weil dann keine irgendwie bemerkenswerthe Bläschenentwickelung mehr stattfindet.

Aus den Resultaten von Tabelle I ersieht man, dass die Abweichungen meiner Versuchsergebnisse vom wahren Werthe auch bei Anwendung der Hüfner'schen Constante öfter negativ als positiv ausfallen; und eine einfache Rechnung ergibt, dass der mittlere Fehler aller 7 Versuchsreihen ± 0,59 % beträgt. Ist die Abweichung, wie gewöhnlich, negativ, so bleibt ein fehlerhaftes Plus von nur 0,31 %; ist sie positiv, so steigt der positive Fehler nicht höher als bis 1,49 %.

Anders steht es mit dem vom Harnammoniak herrührenden Stickstoff. Seine Menge, 0,04 auf 100 Harn, würde, in Harnstoff umgerechnet, 0,085 *g* Harnstoff bedeuten, und das ergäbe unter den obigen Voraussetzungen allein schon ein fehlerhaftes Plus von 4,2 %. Allein, sollte man nicht das Recht haben, das Ammoniak überhaupt als Harnstoff zu berechnen? Wenn, was wohl nicht mehr zu bezweifeln ist, der Harnstoff im lebenden Körper durch Wasserentziehung aus kohlensaurem Ammonium gebildet wird, so darf man letzteres Salz, so bald es im Harne sich findet, entweder als Harnstoff betrachten, der nachträglich der Hydratation unterlegen, oder vielleicht richtiger umgekehrt als einen Bruchtheil von Ammoniaksalz, welcher zufällig dem letzten Acte des Stoffwechsels, der Wasserentziehung zum Zwecke der Harnstoffbildung, entgangen ist. In der That würde, bei solcher Auffassung, durch Bromlauge gerade nur derjenige Theil des Harnstickstoffs quantitativ bestimmt werden, der entweder selbst als Harnstoff im Harne enthalten ist oder der wenigstens zur Genese des Harnstoffs in allernächster Beziehung steht.

Aber auch, wenn man sich die Mitberechnung des Ammoniaks als Harnstoff nicht erlauben will, liegt in seiner Mitzersetzung durch Bromlauge keine Gefahr, da sich ja die Menge des im Harne enthaltenen Ammoniaks auf andere Weise, sei es nach Schlösing, sei es nach Schmiedeberg, unabhängig vom Harnstoffe bestimmen und der ihr entsprechende Stickstoff sich von dem mit Bromlauge gefundenen in Abzug bringen lässt. Eine auf die letztere Weise durchgeführte Untersuchung dürfte vielleicht zugleich darüber belehren, ein wie grosser

Bruchtheil des während des Stoffwechsels gebildeten Ammoniaksalzes der letzten Umwandlung in Harnstoff unter verschiedenen Bedingungen zu entgehen pflegt.

Aus Allem ersieht man, dass die Methode Knop-Hüfner, insofern es sich um blosse Bestimmung des Harnstoffs in normalen Harnen handelt, den Vergleich mit dem Bunsen'schen Verfahren sehr wohl verträgt; um so mehr, als ich nicht finde, dass ausser Bunsen's eigenem Versuche über den Einfluss des Kreatins irgend welche exacte Bestimmungen oder Schätzungen des Einflusses, welchen anderweite, durch ammoniakalische oder alkalische Chlorbaryumlösung unter Kohlensäurebildung zersetzbare Stoffe auf die Schärfe der nach ihm erreichbaren Resultate ausüben können, vorgenommen wären. Was namentlich das regelmässige Bunsen'sche Deficit von 1,8 % betrifft, so wird dieses gerade dann nicht aus der Welt geschafft, wenn man, wie Salkowski räth*), vor und nach jedem Versuche die Alkalescenz der Chlorbaryumlösung und damit die in der gefundenen Kohlensäuremenge liegende Angabe controlirt.

Für eiweisshaltigen Harn freilich ist, wie schon Hüfner angegeben, die Methode Knop-Hüfner ebensowenig direct anwendbar, wie die Bunsen'sche. Das Eiweiss müsste, weil selbst durch Bromlauge unter langsamer Stickstoffausgabe zersetzbar, vorher entfernt werden. — Zu zuckerhaltigem Harne aber dürfte man dreist noch 4 % Acetessigäther fügen und alsdann das gefundene Stickgasvolumen, unter Anwendung der theoretischen Zahl 371,4 statt der empirischen Constante 354,3, auf Harnstoff berechnen.

Die Liebig-Pflüger'sche Titrirmethode ist wegen der Leichtigkeit, mit der sich eine Reihe guter Bestimmungen in kürzerer Zeit ausführen lässt, vortrefflich; aber nur für reine Harnstofflösungen und nicht, wie übrigens allgemein bekannt, für den Harn. Ebenso bekannt ist aber, und auch Herrn Arnold's Zahlen zeigen dies auf's Neue, dass die Methode zu einer absolut exacten Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Harne eben auch nicht zu brauchen ist; denn sie liefert fast durchgängig geringere Werthe als das Voit-Seegen'sche oder Will-Varrentrapp'sche Verfahren.

Ist es denn überhaupt »wissenschaftlich«, ja ist es ehrlich zu nennen, wenn man einen verhältnissmässig grossen Theil des Quecksilberniederschlags, in welchem doch eine ganze Anzahl verschiedener

*) Zeitschr. f. physiol. Chemie 4, 55 ff.; diese Zeitschrift 19, 156.

stickstoffhaltiger Substanzen eingeschlossen sind, einfach als den bekannten Harnstoffquecksilberniederschlag betrachtet und nun sich und der Welt weiss zu machen sucht, es sei in diesem Theile genau ebensoviel, nicht mehr und nicht weniger, Stickstoff enthalten, wie in jenem?

In der That komme ich zuletzt zu dem gerade umgekehrten Schlusse, wie Herr Arnold; — dass nämlich nicht die Liebig-Pflüger'sche, — insofern diese weder das eine noch das andere leistet —, wohl aber die Methode Knop-Hüfner, wenn man sie richtig befolgt, »zu genauen wissenschaftlichen Untersuchungen« geeignet ist.

Strassburg i. Elsass, im Januar 1885.

Ueber den Nachweis und die Bestimmung des Fluors.

Von

G. Tammann.

Bei Gelegenheit einer Analyse des Pyrochlors schlug Wöhler*) folgende Methode zur Bestimmung des Fluors vor.

»Man vermischt das abgewogene Mineral, wenn es nicht schon ein Silicat enthält, sehr innig mit reiner Kieselerde, mischt gekochte, höchst concentrirte Schwefelsäure hinzu und verschliesst nun das Gefäss rasch mit einem Kork, durch welchen ein kleines, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes und zu einer feinen Spitze ausgezogenes Rohr fuftdicht gesteckt ist. Der ganze Apparat wird nun gewogen und dann so lange einer geeigneten Temperatur ausgesetzt, als noch Fluorkieselgas weggeht. Zur Entfernung der letzten Antheile bringt man ihn unter die Glocke der Luftpumpe. Der Gewichtsverlust, den er zeigt, ist Fluorkiesel, woraus der Fluorgehalt berechnet wird.«

Eine Abänderung dieses Verfahrens gibt Fresenius**). Er leitet das entwickelte Fluorsilicium in Absorptionsröhren und bestimmt aus der Gewichtszunahme derselben das Fluorsilicium. Fresenius gibt an, dass für jede Stunde, während welcher Luft durch den Apparat streicht 0,001 *g* von der Gewichtszunahme der Absorptionsröhren in Abzug zu bringen ist.

Wenn die zu analysirenden Substanzen kohlensaure Salze enthalten, schlägt Fresenius vor, die Substanz heiss mit Essigsäure zu behandeln,

---

*) Poggendorff's Annalen **48**, 87 (1839).

) Diese Zeitschrift **5, 190 (1866).

darauf zu filtriren und die essigsauren Salze sorgfältig durch Waschen zu entfernen.

Man kann, um die Kohlensäure zu entfernen, auch auf folgende Weise verfahren: Die Substanz wird mit Kali-Thonerdealaunlösung auf dem Dampfbade mehrmals zur Trockne verdampft und darauf mit Quarzpulver innig gemengt in den Zersetzungskolben des von Fresenius angegebenen Apparates gebracht.

Bei folgenden Analysen wurde das von Fresenius angegebene Verfahren streng eingehalten. Besondere Sorgfalt wurde auf die Darstellung des neutralen Chlorcalciums verwandt. Eine Lösung von Chlorcalcium, mit Salmiak versetzt, wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand in einer Verbrennungsröhre, durch welche ein Strom trockner Salzsäure ging, geschmolzen. Das so erhaltene Chlorcalcium war neutral.

Gegebene Menge Fluornatrium	Gewichtszunahme der Absorptionsröhren i k l	Gefunden Fl
g	*g*	
0,307	0,188 $SiFl_4$	44,7 %
0,646	0,395 «	44,6 «
0,549	0,334 «	44,4 «
0,392	0,236 «	44,0 «

Eine gewogene Menge Fluornatrium wurde mit 10 *g* kohlensaurem Natron gemengt und die Kohlensäure, wie oben beschrieben, mittelst Kali-Thonerdealaun entfernt

0,498	0,299 $SiFl_4$	43,8 %.

Nach der Formel $NaFl$ sollten im Fluornatrium 45,24 % Fluor enthalten sein. Bei der Berechnung des Procentgehaltes an Fluor aus den gefundenen Mengen Fluorsiliciums wurde die von Fresenius vorgeschlagene Correction nicht angewandt, wie auch Brandl*) bei seinen Analysen die Anwendung der Correction unterliess.

Besonders schwierig wird die Anwendung der Methode, wenn Substanzen zugegen sind, die mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt schweflige Säure entwickeln. Um die schweflige Säure fortzuschaffen, schlägt A. Kupffer**) vor zwischen die Röhren h und i des Apparates von Fresenius eine Röhre mit Bleisuperoxyd einzuschalten.

---

*) Liebig's Annalen der Chemie **213**, 2 (1882).

**) Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Est- und Kurlands Serie I. Band 5 pag. 114 (1874).

Nun absorbirt aber Bleisuperoxyd Fluorsilicium. Käufliches Bleisuperoxyd wurde mit heissem, salpetersäurehaltigem Wasser so lange gewaschen, bis im Waschwasser keine Spur Blei mit Schwefelwasserstoff nachzuweisen war. Darauf wurde das Bleisuperoxyd acht Tage lang bei 40° C. getrocknet, es zeigte sich wasserhaltig. Höher als 40° C. darf man das Bleisuperoxyd jedoch nicht erwärmen, weil es sonst Sauerstoff abgibt. Reines Bleisuperoxyd bei 60° C. getrocknet gab, mit Salpeter- oder Phosphorsäure behandelt, reichliche Mengen von Blei ab. 10 *g* bei 40° C. acht Tage lang getrocknetes Bleisuperoxyd absorbirten, wenn Fluorsilicium mit trockner Luft gemischt 4 Stunden darüber geleitet wurde, durchschnittlich 0,182 *g* Fluorsilicium. 10 *g* acht Tage lang bei 100° C. getrocknetes Bleisuperoxyd absorbirten unter denselben Bedingungen durchschnittlich 0,062 *g* Fluorsilicium.

Lösungen von dichromsaurem Kali und übermangansaurem Kali in concentrirter Schwefelsäure absorbiren ebenfalls Fluorsilicium.

Eine Lösung von Chromsäure in concentrirter Schwefelsäure oxydirt sehr gut die schweflige Säure und absorbirt Fluorsilicium nicht. Man könnte also diese Lösung an Stelle des von Kupffer verwandten Bleisuperoxydes anwenden.

H. Wilson*) wies das Fluor in der Asche von Pflanzen auf folgende Art und Weise nach: »Die Asche der so vollkommen als möglich verbrannten Pflanzen wird mit einer hinreichenden Menge Vitriolöl in der Kälte vermischt, und das Gemisch in eine Retorte gebracht, aus deren Entbindungsrohr beim nachherigen Erhitzen der Retorte das Kieselfluorgas in Wasser geleitet wird. Dieses wird nach vollendeter Destillation mit Ammoniak neutralisirt und der Rückstand der zur Trockne gedampften Lösung mit Wasser wieder aufgenommen. Das gelöste Fluorammonium wird hierauf durch Schwefelsäure zersetzt und der Dampf geprüft, ob er Glas ätzt.«

Diese von H. Wilson angegebene Methode ist aus folgenden Gründen unzulässig. Erstens entweicht beim Einäschern der grösste Theil des Fluors, und zweitens verflüchtigt sich Fluorammonium auf dem Dampfbade schnell und vollständig. Es kann also, nachdem mit Ammoniak neutralisirt und zur Trockne verdampft worden ist, im Rückstande kein Fluor enthalten sein.

Nicklès**) gibt an, dass die bisher zum Nachweis des Fluors bei

*) Chem. Gaz. 1850, pag. 309; Journal f. prakt. Chemie **57**, 246 (1852).
) Compt. rend. XLIV, 679 (1857); Journal f. prakt. Chemie **71, 383 (1857).

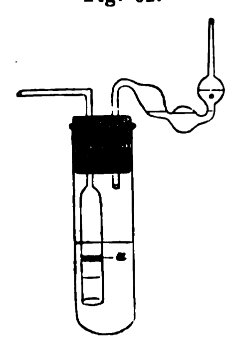
Abwesenheit von Kieselsäure angewandte Glasätzung unzuverlässig sei, da Glas auch durch andere Säuren geätzt wird. Er schlägt daher vor an Stelle einer Glasplatte eine solche aus Bergkrystall zu verwenden. Bergkrystall wird nur durch Flusssäure angegriffen.

v. Kobell*) schlug zur Bestimmung des Fluors in kieselsäurefreien Substanzen folgenden Weg ein: »Das Fluor wird aus der Menge der Kieselerde bestimmt, welche einer bei der Operation gebrauchten gläsernen Trichterröhre von bekannter Zusammensetzung durch die mit Schwefelsäure entwickelte Flussäure entzogen wird.«

Hoppe-Seyler**) gibt eine Modification des v. Kobell'schen Verfahrens zur annähernden Bestimmung des Fluorgehaltes in kieselsäurefreien, durch Schwefelsäure aufschliessbaren Substanzen. Wenn man eben genanntes Verfahren anwendet, wäre die Anwendung von Quarzpulver an Stelle der Stückchen von Kaliglas zu empfehlen.

Um das Fluor in borfreien Substanzen nachzuweisen, bringt man die fluorhaltige Verbindung, innig mit Quarzpulver gemengt, in einen Kolben, durch welchen man, nachdem derselbe mit einem Wasser enthaltenden Absorptionsapparate, wie ihn beistehende Figur versinnlicht, verbunden ist, einen constanten Luftstrom leitet. Darauf lässt man durch einen Scheidetrichter concentrirte Schwefelsäure in den Zersetzungskolben treten und erwärmt denselben auf 170—180° C. Ist die Substanz fluorhaltig, so scheidet sich ungefähr bei a an der Röhre, die in den Absorptionsapparat führt, ein Kieselsäurering ab.

Fig. 62.



Um die Schärfe dieser Reaction zu prüfen wurden

0,0018 *g* Kieselfluorkalium enthaltend 0,0009 *g* Fluor
0,0014 *g* « « 0,0007 *g* «
0,0004 *g* « « 0,0002 *g* «

mit Quarzpulver gemischt in den Zersetzungskolben gebracht und wie oben beschrieben behandelt.

Bei a schied sich in allen drei Fällen ein sehr deutlich sichtbarer

*) Journal f. prakt. Chemie **92**, 385 (1864); diese Zeitschrift **5**, 204.

**) Handbuch der physiologischen und pathologischen chemischen Analyse von Hoppe-Seyler pag. 454 (1875).

Kieselsäurering ab. Das Quarzpulver und die Schwefelsäure, die auch bei allen späteren Versuchen Anwendung fanden, gaben ebenso behandelt keine Reaction auf Fluor.

Verfährt man bei der Analyse einer fluorhaltigen Verbindung wie oben beschrieben, so hat man in der Vorlage Kieselfluorwasserstoffsäure, ausserdem noch Kieselsäure, Schwefelsäure, die aus dem auf 170 bis 180^0 erhitzten Kolben B durch den Luftstrom übergerissen wird, und eine Spur schweflige Säure, welche sich durch Einwirkung der übergehenden Schwefelsäuredämpfe auf die Kautschukligatur bildet.

Zur Abscheidung der Kieselfluorwasserstoffsäure eignen sich besonders Barytsalze; von den Barytsalzen wurden die in Alkohol leicht löslichen, Brombaryum, Jodbaryum und essigsaures Baryum gewählt. Um Kieselfluorbaryum aus einer wässerigen Lösung beinahe vollständig abzuscheiden, genügt es der Lösung ihr doppeltes Volumen 80 procentigen Alkohol hinzuzufügen.

39,060 Theile 50 procentigen Alkohols lösen 1 Theil Kieselfluorbaryum.

Die durch Jod- und Brombaryum gefällten Niederschläge von Kieselfluorbaryum zeigten sich nach dem Auswaschen mit 50 procentigem Alkohol vollkommen frei von Jod und Brom.

Verdünnte Flusssäure, deren Gehalt an Fluor durch Titriren mit Barytlösung bestimmt war, wurde gewogen und mit reiner, aus Wasserglas (durch Fällen mit Salzsäure und Auswaschen der Kieselsäure bis dieselbe mit Flusssäure verdampft keinen Rückstand hinterliess) dargestellter Kieselsäure gemischt. Darauf wurde die so dargestellte Kieselfluorwasserstoffsäure mit Brombaryum und dem doppelten Volumen 80 procentigen Alkohols gefällt und mit 50 procentigem Alkohol gewaschen bis im Filtrat mit Schwefelsäure kein Baryt nachzuweisen war. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit Flusssäure zur Entfernung der überschüssigen Kieselsäure behandelt, in schwefelsauren Baryt übergeführt und und gewogen.

Die Flusssäure wurde in Platinröhren, die mit einem Kautschukstöpsel versehen waren, abgewogen.

Die reinste käufliche Flusssäure enthält stets Spuren von Kieselfluorwasserstoffsäure, was aus dem Verhalten derselben beim Titriren zu schliessen ist. Nachdem nämlich durch Zusatz von Barythydrat die mit Lackmustinctur versetzte Lösung blau geworden ist, färbt sie sich nach einigen Minuten wieder roth, weil die Spur überschüssiger Base die Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt. Doch hindert dieses Verhalten eine ge-

naue Titration auf Fluor nicht, da sich nach Zusatz von 3—4 Tropfen Barytwasser eine dauernde, tagelang sich nicht ändernde Blaufärbung einstellt.

1 *g* der angewandten verdünnten Flusssäure enthielt 0,0344 *g* Fluor.

Verdünnte Flusssäure *g*	Deren Gehalt an Fluor *g*	Schwefelsaurer Baryt *g*	Die dem $BaSO_4$ entsprechende Menge Fluor *g*
14,4362	0,4966	1,0103	0,4940
14,7882	0,5065	1,0283	0,5027
14,7364	0,5069	1,0388	0,5078
0,3173	0,0109	0,0212	0,0103

Da sich aber in einem Liter 50 procentigen Alkohols 0,0257 *g* Kieselfluorbaryum lösen, so war es wünschenswerth, die mit Brombaryum versetzte Flüssigkeit vor dem Vermischen mit Alkohol einzudampfen. Freie Bromwasserstoffsäure zersetzt aber Kieselfluorbaryum und auf dem Dampfbade entweicht die in Freiheit gesetzte Kieselfluorwasserstoffsäure. Essigsäure und Buttersäure wirken auch bei 100° nur sehr wenig auf Kieselfluorbaryum ein. 1,8174 *g* Kieselfluorbaryum wurden mit concentrirter Essigsäure mehrmals zur Trockne verdampft, darauf mit 50 procentigem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen; als Rückstand verblieben 1,8142 *g* Kieselfluorbaryum, der Verlust bei dieser Operation betrug also nur 0,0032 *g* Kieselfluorbaryum. Ebenso wurden 1,7148 *g* Kieselfluorbaryum mit Buttersäure behandelt, als Rückstand verblieben 1,7084 *g* Kieselfluorbaryum, der Verlust betrug 0,0064 *g* Kieselfluorbaryum.

Die Fällung der Kieselfluorwasserstoffsäure mit essigsaurem oder buttersaurem Baryt ist jedoch nur dann möglich, wenn die genannten Salze sehr sauer sind, denn erstens werden die neutralen oder schwach basischen Salze in alkoholischer Lösung schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt, und zweitens fällen sie die Kieselfluorwasserstoffsäure theils als Kieselfluorbaryum theils als Fluorbaryum. Besonders viel Fluorbaryum bildet sich, wenn man einen grossen Ueberschuss des Fällungsmittels anwendet und zur Trockne verdampft. Die unten angegebenen Mengen Kieselfluorkalium wurden in ungefähr einem Liter Wasser gelöst, mit essigsaurem Baryt im Ueberschuss versetzt und zur Trockne

verdampft. Der Rückstand wurde mit 50 procentigem Alkohol aufgenommen, ausgewaschen, in schwefelsauren Baryt übergeführt und gewogen. 1,1124 *g* Kieselfluorkalium enthalten 0,5764 *g* Fluor. 3,4460 *g* schwefelsaurer Baryt entsprechen, wenn man annimmt, dass das im Rückstande verbliebene Barytsalz Kieselfluorbaryum ist, 1,6842 *g* Fluor, also ungefähr dem dreifachen der gegebenen Menge Fluor; es besteht also der Rückstand hauptsächlich aus Fluorbaryum. Doch kann man das durch Fällen der Kieselflusssäure mit essigsaurem Baryt gebildete Fluorbaryum wieder in Kieselfluormetall verwandeln, indem man Bromwasserstoffsäure zum beim Eindampfen verbliebenen Rückstande fügt.

Gewogene Mengen der schon früher verwandten verdünnten Flusssäure (1 *g* enthält 0,0344 *g* Fluor) wurden mit einem Liter Wasser verdünnt, mit der schon früher benutzten Kieselsäure und essigsaurem Baryt versetzt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Bromwasserstoffsäure behandelt, darauf mit 75 procentigem Alkohol versetzt, gewaschen und schliesslich, nachdem die überschüssige Kieselsäure fortgeschafft war, in schwefelsauren Baryt übergeführt.

Verdünnte Flusssäure *g*	Deren Gehalt an Fluor *g*	Schwelsaurer Baryt *g*	Die dem $BaSO_4$ entsprechende Menge Fluor. *g*	Verluste an Fluor *g*
14,7896	0,5087	1,0278	0,5025	— 0,0062
1,0228	0,0352	0,0651	0,0318	— 0,0034
0,4702	0,0162	0,0313	0,0153	— 0,0009

Diese Versuche zeigen, dass man das Fluor auch aus sehr verdünnten Lösungen ohne wesentliche Verluste als Kieselfluorbaryum abscheiden kann.

Da wie früher erwähnt, im Wasser des Absorptionsapparates ausser Kieselfluorwasserstoffsäure noch Schwefelsäure gelöst ist, so erhält man bei der Fällung der Kieselflusssäure durch ein Barytsalz neben Kieselfluorbaryum auch schwefelsauren Baryt. Um Kieselfluorbaryum von schwefelsaurem Baryt zu trennen, wurden gewogene Mengen beider Salze innig gemischt, darauf geglüht, wobei das Kieselfluorbaryum sein Fluorsilicium abgibt und Fluorbaryum zurücklässt. Das so entstandene Fluorbaryum wurde in Salzsäure gelöst, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure über-

gossen, die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht, geglüht und gewogen. Da man nie sicher ist, dass alles Kieselfluorbaryum durch Glühen zerstört worden ist, so muss man, nachdem mit Salzsäure das gebildete Fluorbaryum gelöst und die Lösung abgegossen ist, den Rückstand trocknen und abermals glühen. Gewöhnlich tritt noch ein schwacher Geruch nach Fuorsilicium auf.

Gegebene Menge Kieselfluorbaryum g	Gegebener $BaSO_4$ g	Menge des Fluors im gegebenen Kieselfluorbaryum g	Menge des erhaltenen $BaSO_4$ g	Die demselben entsprechende Menge Fluor g	Verluste an Fluor g
1,0516	1,0267	0,4296	0,8714	0,4261	— 0,0035
0,0340	0,5300	0,0138	0,0282	0,0137	— 0,0001
0,0110	0,2512	0,0044	0,0086	0,0042	— 0,0002
0,C061	0,4821	0,0024	0,0052	0,0025	+ 0,0001

Ein anderes, weniger gutes Verfahren, Kieselfluorbaryum von schwefelsaurem Baryt zu trennen, ist folgendes: Das Gemenge der oben erwähnten Salze wird auf dem Dampfbade 1 bis 2 Stunden mit einer Lösung von zwei Drittel gesättigtem phosphorsaurem Ammoniumoxyd behandelt. Darauf trennt man den Niederschlag von der Lösung; der Niederschlag wird mit Salzsäure behandelt, filtrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene Filtrat wird mit dem früher erhaltenen vereinigt, das sich in Lösung befindende Baryum wird mit Schwefelsäure gefällt und aus der Menge des schwefelsauren Baryts wird die demselben entsprechende Menge Fluor berechnet. Das eben beschriebene Verfahren zur Trennung von Kieselfluorbaryum von schwefelsaurem Baryt auf nassem Wege beruht auf Folgendem: Phosphorsaures Ammon und Kieselfluorbaryum setzen sich auf dem Dampfbade leicht in phosphorsauren Baryt und Kieselfluorammonium um, trennt man den Niederschlag, der aus phosphorsaurem Baryt besteht, von der Lösung, die ein wenig phosphorsauren Baryt enthält, so löst sich der Niederschlag vollständig in Salzsäure. Die Trennung der Lösung vom Niederschlage vor dem Versetzen mit Salzsäure ist nothwendig, weil sich sonst wieder Kieselfluorbaryum bildet, welches in Salzsäure schwer löslich ist.



Gegebenes Kieselfluorbaryum	Demselben entsprechende Menge Fluor	Erhaltener $BaSO_4$	Die demselben entsprechende Menge Fluor	Verlust an Fluor	Gegebene Menge $BaSO_4$
g	*g*	*g*	*g*	*g*	*g*
2,3946	0,9783	1,9784	0,9673	— 0,0110	1 *g* $BaSO_4$
0,9830	0,4016	0,8044	0,3933	— 0,0083	2 *g* $BaSO_4$
1,4096	0,5759	1,1476	0,5611	— 0,0148	2 *g* $BaSO_4$

Nach diesen Versuchen schien es möglich, das Fluor mit der gewöhnlichen analytischen Genauigkeit in seinen Verbindungen bestimmen zu können.

Folgende Versuche lehren das Gegentheil. Die fluorhaltige Verbindung wurde mit Quarzpulver gemengt, in den Zersetzungskolben des oben beschriebenen Apparates gebracht und concentrirte Schwefelsäure durch einen Scheidetrichter hinzugefügt, nachdem ein Strom trockener Luft in Gang gesetzt war. Um Flussspath und Kryolith zu zersetzen, musste der Zersetzungskolben 6—7 Stunden auf 160—170° C. erhitzt werden, zur Zersetzung von Kieselfluorbaryum und Kieselfluorkalium genügten 2—3 Stunden. Die Flüssigkeit des Absorptionsapparates musste alles Fluor der zersetzten Fluorverbindung enthalten, sie wurde mit essigsaurem Baryt versetzt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Bromwasserstoffsäure aufgenommen, 75procentiger Alkohol hinzugefügt und der Niederschlag von Kieselfluorbaryum, schwefelsaurem Baryt und Kieselsäure mit demselben Alkohol gut ausgewaschen. Darauf wurde das Kieselfluorbaryum vom schwefelsauren Baryt nach der oben beschriebenen Methode, durch Glühen und Lösen des gebildeten Fluorbaryums mit Salzsäure, getrennt und in schwefelsauren Baryt übergeführt.

Aus der Menge des gewogenen schwefelsauren Baryts wurde der Fluorgehalt der so analysirten Fluorverbindung brechnet.

Menge der analysirten Fluorverbindung		Menge des gegebenen Fluors	Schwefelsaurer Baryt	Die demselben entsprechende Menge Fluor	Verlust an Fluor.
	g	*g*	*g*	*g*	*g*
Flussspath	0,1870	0,0910	0,1616	0,0790	— 0,0120
„	0,3031	0,1476	0,2593	0,1267	— 0,0209
„	0,2663	0,1297	0,2055	0,1004	— 0,0293
„	0,1192	0,0580	0,1084	0,0529	— 0,0051
Kryolith	0,5916	0,3204	0,6172	0,3017	— 0,0187
„	0,4754	0,2575	0,4631	0,2264	— 0,0311
„	0,4749	0,2572	0,4880	0,2372	— 0,0200

Wie diese Zahlen lehren, stellt sich bei oben beschriebenem Verfahren ein recht bedeutender Verlust an Fluor ein. Dieser Verlust findet seine Erklärung im Verhalten des Fluorsiliciums zur feuchten Luft.

Landolt gibt an*), dass bei der langsamen Zersetzung des Fluorsiliciums durch feuchte Luft eine weisse Verbindung erhalten wird, die auch nach dem Waschen mit heissem Wasser einen Fluorgehalt von 12 % zeigt.

Da beim Ueberleiten des mit Luft vermischten Fluorsiliciums letzteres nicht plötzlich mit Wasser in Berührung kommt, sondern dem Fluorsilicium Gelegenheit geboten wird, sich mit Wasserdämpfen in eine fluorhaltige Kieselsäure umzusetzen, so sind die Verluste bei oben angeführten Analysen erklärlich.

Wiederholte Versuche zeigten, dass beim Zersetzen des Fluorsiliciums durch geringe Mengen Wassers oder durch Einwirkung von Fluorsilicium auf Wasserdampf fluorhaltige Kieselsäure erhalten wurde, deren Gehalt an Fluor zwischen 5 und 10 % schwankte.

0,2004 *g* dieser fluorhaltigen Kieselsäure, bei 100 ° C. getrocknet, verloren 0,0232 *g*, über einem Bunsenbrenner geglüht 11,58 % Glühverlust, über dem Deville'schen Gebläse geglüht verlor dieselbe noch 0,0016 *g*, indem sie stark zusammensinterte. Im Folgenden wird die von Landolt untersuchte und von H. Schiff**) als Siliciumoxyfluorhydrin bezeichnete Substanz stets fluorhaltige Kieselsäure genannt werden.

Der einzige nun übrig bleibende Weg ist der, die fluorhaltige Kieselsäure, sei es auf nassem, sei es auf trockenem Wege, aufzuschliessen und dann das gebildete Fluorbaryum durch Bromwasserstoffsäure in Kieselfluorbaryum zu verwandeln. Folgende Versuche zeigen, in wie weit es möglich ist, ein Fluormetall durch Zusatz von Kieselsäure und einer Säure, die eine grössere Avidität als Flusssäure hat, in Kieselfluormetall zu verwandeln.

Eine gewogene Menge Fluorbaryum wurde mit Kieselsäure und Bromwasserstoffsäure versetzt, eine Stunde stehen gelassen, darauf die dreifache Menge 75procentigen Alkohols hinzugefügt und der Niederschlag mit demselben Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Gemenge von Kieselfluorbaryum und Kieselsäure wurde, um letztere zu entfernen,

---

*) Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preussischen Rheinlande und Westphalens, B. XX (1863).

**) Liebig's Annalen, Suppl. 4 pag. 27 (1865).

mit Flusssäure behandelt. der Rückstand in schwefelsauren Baryt übergeführt und gewogen.

Fluorbaryum	Gegebene Menge Fluor	Schwefelsaurer Baryt	Gefundene Menge Fluor	Verlust an Fluor.
0,5792 *g*	0,1255 *g*	0 2492 *g*	0,1210 *g*	— 0,0045 *g*
0,3934 „	0,0850 „	0.1556 „	0,0761 „	— 0,0089 „

Da Kieselfluorbaryum in bromwasserstoffsäurehaltigem Alkohol in nicht unbedeutender Menge löslich ist, so wurde zur Abstumpfung der Bromwasserstoffsäure saurer essigsaurer Baryt hinzugefügt.

Fluorbaryum	Gegebene Menge Fluor	Schwefelsaurer Baryt	Gefundene Menge Fluor	Verlust an Fluor.
0,7140 *g*	0,1548 *g*	0,3150 *g*	0,1535 *g*	— 0,0013 *g*
0,5968 „	0,1293 „	0,2638 „	0,1289 „	— 0,0004 „
0,6934 „	0,1503 „	0,3127 „	0,1528 „	— 0,0025 „

Im Folgenden werden einige Analysen des Kryoliths mitgetheilt. Die Methode der Analyse unterscheidet sich von der schon früher beschriebenen nur dadurch, dass an Stelle von essigsaurem Baryt Barythydrat angewandt, darauf zur Trockene verdampft und mit Bromwasserstoffsäure das Fluorbaryum in Kieselfluorbaryum verwandelt wurde. Um die freie Bromwasserstoffsäure abzustumpfen, wurde saurer essigsaurer Baryt hinzugefügt und darauf wie oben mit 75 procentigem Alkohol versetzt und ebenso wie früher das Kieselfluorbaryum vom schwefelsauren Baryt getrennt und als schwefelsaurer Baryt gewogen.

Kryolith	Gegebene Menge Fluor	Schwefelsaurer Baryt	Gefundene Menge Fluor	Verlust an Fluor.
0,4180 *g*	0,2258 *g*	0,3820 *g*	0,1895 *g*	— 0,0363 *g*
0,5990 „	0,3195 „	0,6024 „	0,2944 „	— 0,0251 „
0,3940 „	0,2134 „	0,4154 „	0,2035 „	— 0,0099 „

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die bei der Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasserdampf entstehende fluorhaltige Kieselsäure auf nassem Wege durch Barythydrat nicht zersetzt wird. Folgende Versuche lehren dasselbe. Fluorhaltige Kieselsäure, die durch Zersetzen von Fluorsilicium mit Wasserdampf und darauf folgendes Waschen mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction erhalten

war, wurde mit Barythydrat auf dem Dampfbade digerirt, darauf mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure mehrmals heiss extrahirt, um das etwa gebildete Kieselfluorbaryum zu entfernen, und schliesslich mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Die rückständige Kieselsäure enthielt noch Fluor. Um die fluorhaltige Kieselsäure aufzuschliessen, muss man dieselbe mit Barythydrat schmelzen. Da es aber gelang, ein einfacheres Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Fluors zu ermitteln, so wurde auf eine weitere Verfolgung des eingeschlagenen Weges verzichtet.

Kalilauge löst schon bei 100 ° C. die fluorhaltige Kieselsäure leicht und vollständig klar auf.

Bei den beiden folgenden Analysen wurde ganz so wie bei den letzten drei mitgetheilten Analysen verfahren. Nur wurde an Stelle von Barythydrat Kalihydrat angewandt, auch wurde die freie Bromwasserstoffsäure nicht abgestumpft.

Kryolith	Gegebene Menge Fluor	Schwefelsaures Kali	Gefundene Menge Fluor	Verlust an Fluor.
0,2022 *g*	0,1095 *g*	0,1608 *g*	0,1059 *g*	— 0,0036 *g*
0,3278 „	0,1775 „	0,3118 „	0,1696 „	— 0,0079 „

Die Verluste an Fluor sind hauptsächlich durch die Löslichkeit des Kieselfluorkaliums in bromwasserstoffsäurehaltigem Alkohol bedingt. Auch hier lässt sich dieser Fehler sehr verkleinern, wenn man die freie Chlor- oder Bromwasserstoffsäure mit essigsaurem Kali abstumpft.

0,4055 *g* Kieselfluorkalium wurden mit 100 *cc* verdünnter Salzsäure (1 *cc* = 0,0844 *g* Cl) behandelt, darauf mit 20 *g* essigsaurem Kali und dem doppelten Volumen 75procentigen Alkohols versetzt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und das Kieselfluorkalium durch Titriren mit Kalilauge bestimmt. 0,4029 *g* Kieselfluorkalium wurden wieder gefunden. Der Verlust bei dieser Operation beträgt also nur 0,0026 *g* Kieselfluorkalium.

Im Falle dass grössere Mengen von Schwefelsäure in das Wasser des Absorptionsapparates übergerissen werden, empfiehlt es sich, das Kieselfluorkalium, da schwefelsaures Kali in Alkohol nicht ganz leicht löslich ist, durch Titriren mit Kalilauge nach Stolba*) zu bestimmen.

*) Journal f. prakt. Chemie **89**, 129 (1863); diese Zeitschrift **2**, 396 (1863).

Folgende Versuche wurden zur Prüfung der Stolba'schen Methode, Kieselfluorkalium zu titriren, angestellt.

Kieselfluorkalium abgewogen g	Kieselfluorkalium, durch Titriren gefunden g	Verlust an Kieselfluorkalium g
0,5820	0,5812	— 0,0008
0,3492	0,3492	— 0,0000
0,3088	0,3075	— 0,0013
0,2612	0,2610	— 0,0002
0,0200	0,0199	— 0,0001
0,0076	0,0069	— 0,0007
0,0034	0,0027	— 0,0007
0,0024	0,0023	— 0,0001

Man hat bei der Bestimmung des Kieselfluorkaliums durch Titration den Vortheil, möglichst starken Alkohol anwenden zu können, da die Anwesenheit von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali im Niederschlage die Genauigkeit der Titration nicht stört. Um sich zu überzeugen, dass der Niederschlag nicht freie Säure eingeschlossen hält, zerreibt man denselben unter 80 % Alkohol und fügt einige Tropfen blauer Lackmustinctur hinzu. Bleibt der Alkohol blau gefärbt, so kann man zur Titration schreiten. Kieselfluorkalium röthet nämlich eine blaue alkoholische Lackmuslösung nicht.

Folgende Analysen geben den Beleg für die Brauchbarkeit einer Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit.

Gewogene Mengen Kieselfluorkaliums wurden, wie oben beschrieben, durch Schwefelsäure zerlegt, der Absorptionsapparat sorgfältig ausgespült. Die so erhaltene wässerige Flüssigkeit, welche alles Fluor enthielt, wurde mit Kalilauge versetzt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde darauf mit Salzsäure behandelt, die freie Salzsäure mit essigsaurem Kali abgestumpft. Nach dem Hinzufügen des dreifachen Volumens 80procentigen Alkohols wurde 2—3 Stunden absitzen gelassen, darauf der Niederschlag mit 60procentigem Alkohol gut ausgewaschen und mit Kalilauge titrirt.

Kieselfluor-kalium gewogen *g*	Kieselfluor-kalium gefunden *g*	Verluste an Kieselfluor-kalium *g*
0,5582	0,5522	— 0,0060
0,5188	0,5103	— 0,0085
0,5148	0,5084	— 0,0064
0,4055	0,4029	— 0,0026
0,2964	0,2931	— 0,0033
0,2146	0,2128	— 0,0018
0,1966	0,1925	— 0,0041
0,1964	0,1936	— 0,0028
0,0368	0,0343	— 0,0025
0,0322	0,0294	— 0,0028
0,0068	0,0057	— 0,0011

In leicht löslichen Fluorverbindungen ist die Bestimmung des Fluors sehr einfach, man fügt zur Lösung einer solchen Kieselsäure und Salzsäure, versetzt darauf mit essigsaurem Kali, fügt Alkohol hinzu, filtrirt, wäscht mit Alkohol, bringt den Rückstand mit dem Filter in einen Ballon und titrirt mit Kalilauge.

In folgenden Versuchen wurde genau so viel Salzsäure zum Fluorkalium gesetzt, als nöthig war, um $^2/_3$ des vorhandenen Kaliums an Chlor zu binden, sonst wurde wie eben beschrieben verfahren.

Fluorkalium gewogen	Enthält an Fluor	Gefundenes Fluor	Verluste an Fluor
0,7052 *g*	0,2262 *g*	0,2227 *g*	0,0035 *g*
0,3716 „	0,1216 „	0,1179 „	0,0037 „
0,2536 „	0,0830 „	0,0802 „	0,0028 „

Aus diesen Versuchen lässt sich auch ein Urtheil über das Verhältniss der Aviditäten der Salz- und Flusssäure abgeben. Die Avidität der Flusssäure ist jedenfalls sehr viel kleiner als die der Salzsäure.

Auch gewichtsanalytisch lässt sich das Fluor in löslichen Fluorverbindungen bestimmen. Man löst die Fluorverbindung, fügt Bromwasserstoffsäure und Kieselsäure hinzu, versetzt die Lösung mit saurem essigsaurem Baryt, fügt Alkohol hinzu, lässt absitzen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Alkohol. Um die überschüssige Kieselsäure fortzuschaffen, behandelt man den Niederschlag auf einem Platintrichter mit flusssäure-

haltigem Alkohol, trocknet darauf das Kieselfluorbaryum und w
es als solches, oder befreit den kieselsäurehaltigen Niederschlag
Platintiegel von der Kieselsäure, und führt das Kieselfluorbaryum
schwefelsauren Baryt über. Auch die Bestimmung des Fluors im Kie
fluorkalium gelingt durch Fällung mit Brombaryum. Das Kieselfl
kalium wurde in Wasser gelöst, mit Brombaryum versetzt und auf
Dampfbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol au
nommen, filtrirt und mit Alkohol gewaschen; derselbe zeigte sich kalif
wurde in schwefelsauren Baryt übergeführt und gewogen.

Kieselfluorkalium gewogen	Menge des Fluors in demselben	Schwefelsaurer Baryt	Menge des gefunden. Fluors	Verluste Fluor.
0,3216 g	0,1666 g	0,3324 g	0,1625 g	— 0,004
0,2276 „	0,1179 „	0,2316 „	0,1132 „	— 0,004

Nach der Titrationsmethode wurde der Gehalt von reinem Fl
calcium und reinem Kryolith an Fluor zu bestimmen gesucht.

In folgender Tabelle sind die Resultate der Analysen zusamm
gestellt; in der ersten Spalte ist die Zeit, während welcher die S
säure mit Kieselsäure zusammen auf die Minerale wirkte, angegeben

Dauer der Einwirkung	Gewogene Menge des Minerals g	Demselben entsprechende Menge Fluor g	Gefundene Menge Fluor g	Verluste Fluor. g
12 Stunden	1,1518 Flussspath	0,5611	0,5215	— 0,039
1 Stunde	0,3358 Flussspath	0,1635	0,1206	— 0,043
12 Stunden	0,7846 Kryolith	0,4252	0,1248	— 0,300
12 Stunden	0,4704 Kryolith	0,2549	0,1415	— 0,113
1 Stunde	0,7204 Kryolith	0,3904	0,0222	— 0,388

Schwer lösliche Fluorverbindungen wird man also zuerst mit Schwe
säure zerlegen müssen, um dann im Wasser des Absorptionsappara
das Fluor zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Fluors in organischen Substanzen sei n
Folgendes bemerkt:

Es war vorauszusehen, dass das Fluor beim Einäschern der or
nischen Substanz entweichen würde, da das Chlor nach G. Bunge*)
nicht unbedeutender Menge beim Einäschern der organischen Subst
entweicht. Um Verluste an Fluor zu verhindern, oder doch dieselb

*) Behaghel von Adlerskron, diese Zeitschrift 12, 390 (1873).

so viel als möglich zu verkleinern, wurde die fluorhaltige organische Substanz mit kohlensaurem Natron oder Barythydrat innig gemengt, und darauf bei beginnender Rothgluth eingeäschert. Die fluorhaltige organische Substanz wurde erhalten, indem man gewogene Mengen Kieselfluorkalium mit gewogenen Mengen Zuckers oder frischen Eiweisses mischte. Die Asche wurde, mit Quarzpulver gemengt, in den Zersetzungskolben gebracht, darauf wurde durch einen Scheidetrichter concentrirte Schwefelsäure langsam in denselben tropfen gelassen, da sich eine grosse Menge Kohlensäure entwickelt. Um die Kohlensäure fortzuschaffen, kann man die Asche mit Wasser aufnehmen und zur Lösung Alaun fügen, darauf dampft man zur Trockene, doch ist es schwer, den Rückstand, der sehr fest an den Wänden der Platinschale haftet, ohne Verluste zu sammeln.

Beim Einäschern blieb stets eine beträchtliche Menge Kohle zurück, die beim Erhitzen der Asche mit concentrirter Schwefelsäure auf 160° C. im Zersetzungskolben Veranlassung zur Bildung von schwefliger Säure gab. Das Verfahren der Fluorbestimmung in der Flüssigkeit des Absorptionsapparates ist das oben beschriebene Titrationsverfahren.

Aus der folgenden Tabelle geht hervor, dass auch ein grosser Ueberschuss von kohlensaurem Natron und ebenso von Barythydrat nicht im Stande ist, das Fluor vollständig beim Einäschern zurückzuhalten.

Gegebenes Kieselfluorkalium *g*	Menge der organischen Substanz	Menge des kohlensauren Natrons *g*	Wiedergefundenes Kieselfluorkalium *g*	Procentischer Verlust. %
0,2474	50 *g* Zucker	1.216	0,0777	68,2
0,1792	„	2,395	0,1362	24,0
0,1338	„	3,50	0,0832	37,1
0,2110	„	5,14	0,1808	14,3
0,0924	„	4,02	0,0788	14,7
0,1366	„	5,43	0,1254	8,2
0,1418	„	6,41	0,1224	13,7
0,1076	„	6,20	0,0942	12,5
0,1144	91 *g* frisches Hühnereiweiss	8,00	0,1098	11,1
0,3328	50 *g* Zucker	10 *g* Barythydrat	0,2734	15,3
0,7778 $BaFl_2$ 0,1692 Fl	„	15 „ „	0,3071 $2KFl, SiFl_4$ 0,1566 Fl	7,5

Dorpat, im Januar 1883.

Vesuvische Humite, Chondrodit von Nyakopparberg und Humit von Ladugrufvan.

Untersuchungen über ihre chemische Zusammensetzung.
Directe Fluorbestimmung.

Von

Dr. Fr. Carl von Wingard
in Wien.

Herr Prof. Dr. P. Groth, früher in Strassburg jetzt in München, hielt eine erneute Untersuchung der Humitmineralien hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung für wünschenswerth und veranlasste mich zur Ausführung derselben, die ich zum grössten Theile im Laboratorium der königl. bayer. Academie der Wissenschaften zu München bewerkstelligte. Diese Untersuchungen wurden nur ermöglicht, indem sich Herr Professor Groth der nicht geringen Mühe unterzog, ausgezeichnetes Material von diesen seltenen und äusserst schwer zu beschaffenden Mineralien in hinreichender Menge zu erwerben. Die Analyse führte ich nach bekannten Methoden aus und fand mich nur hinsichtlich der Fluorbestimmung — auf welche besonderes Gewicht gelegt wurde — bewogen, die durch Fresenius geschaffene directe Fluorbestimmungsmethode*) zur Anwendung zu bringen. Die unmittelbare Veranlassung dazu lag für mich in den günstigen Resultaten vor, welche Brandl**) bei seinen Analysen der Mineralien der Kryolithgruppe bei Befolgung dieser Bestimmungsmethode erzielte.

Den Analysen ging jedesmal sorgfältigste Auslese und optische Untersuchung des Materials voraus, was besonders bei den vesuvischen Humiten sehr wichtig aber auch sehr zeitraubend ist, da sich die äusserst formenreichen Kryställchen derselben in den Somma-Blöcken von einer ganzen Reihe anderer Mineralien (Augit, Olivin, Spinell, Kalkspath und Glimmer) begleitet finden. Insbesondere ist es der letztgenannte, von den Mineralogen als Meroxen bezeichnete Glimmer, der mit dem Humit auf's Innigste verwächst und überdies bisweilen fast vollkommen die Farbe desselben besitzt. Die Unterscheidung der drei einander höchst ähnlichen vesuvischen Humite, von denen sich oft zwei von völlig gleicher Farbe auf demselben Stücke finden, gelingt nur dem genauen Kenner und wurde in unserem Falle von Herrn Professor Scacchi freundlichst

*) Siehe diese Zeitschrift 5, 190.
**) Liebig's Ann. d. Chem. 213, 1 ff.

besorgt, der die vesuvischen Humite für die Untersuchung zu liefern die Güte hatte.

Anlangend das allgemeine Verhalten der Humitsubstanz Reagentien gegenüber ist zu bemerken, dass sich dieselbe in Salzsäure und ebenso in concentrirter Schwefelsäure löst; in ersterer unter Fluorwasserstoffentwickelung, in letzterer unter Entwickelung von Siliciumfluorid. Im Glasrohre für sich erhitzt, entwickelt sie Wasser, das erst in der Glühhitze völlig entweicht, wobei das anfänglich weisse oder graulich-weisse Mineralpulver eine mehr oder minder dunkelbraune Farbe annimmt. Mit Phosphorsalz erhält man die Reaction auf Fluor und ein Kieselskelett.

Wie im Titel bereits hervorgehoben ist, wurde bei den folgenden Untersuchungen die Bestimmung des Fluors nach der directen Fresenius'schen Methode, Absorption des ausgetriebenen Kieselfluorids, getrennt für sich ausgeführt, und nur in zwei Fällen beim Humit von der Ladugrube und dem vesuvischen Chondrodit musste, wegen Mangels genügenden Materials, nach der Methode von Berzelius vorgegangen werden.

Das zu feinstem Pulver zerriebene, bei 110° C. getrocknete Mineral wurde mit der berechneten Menge fein gemahlenen, stark ausgeglühten, reinen Quarzpulvers innig gemengt, 45—50 *cc* reinste Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,85 hinzugefügt und das Kölbchen im Oelbade 2—$2^1/_2$ Stunden hindurch bei 180—185° C. erhalten. Während dieser ganzen Zeitdauer passirte ein Strom vollkommen trockener, kohlensäurefreier Luft, und zwar $2^1/_2$—3 *l* per Stunde, durch den Apparat, dessen eingehende Beschreibung in den bereits angeführten Abhandlungen von Fresenius und Brandl sich findet. Noch sei bemerkt, dass ich bei meinen Untersuchungen die von Brandl herrührenden, übrigens nicht wesentlichen Modificationen adoptirte. Bei den erstausgeführten Versuchen wurde darüber volle Sicherheit gewonnen, ob die Substanz bei angegebener Temperatur thatsächlich völlige Zersetzung erleidet. Zu diesem Behufe wurde nach ausgeführter Bestimmung das Kölbchen noch bis nahe 300° erhitzt, ohne dass eine fernere Entbindung von Siliciumfluorid zu beobachten gewesen wäre, zum Beweise, dass es schon vorher entwichen war. Das Kölbchen, worin die Zersetzung stattgefunden hatte, zeigte niemals eine Spur von Aetzung, da alles Fluor als Siliciumfluorid in die Absorptionsgefässe gegangen war.

Eine der von Fresenius genau ermittelten Bedingungen, wonach

zu jeder Fluorbestimmung solche Substanzmengen zu verwenden si um allemal circa 0,1 *g* Fluorid zu erhalten, konnte leider, wegen immerhin knapp zugemessenen Materials, nicht eingehalten werden. D selbst bei Anwendung geringerer Mengen recht befriedigende Result zu verzeichnen sind, spricht jedenfalls für die ausgezeichnete Anwe barkeit der Methode.

Zur Ermittelung des Wassergehaltes, welche bis jetzt, meines Wisse von keinem der zahlreichen Untersucher der Humite ausgeführt word mengte ich das vorher bei 110° getrocknete Pulver mit reinstem, ausgeglühtem Bleioxyd sehr innig und erhitzte das Gemenge in ei Röhre aus schwer schmelzbarem Glase zum Glühen, um das ausget bene Wasser in üblicher Weise von Chlorcalcium absorbiren zu lass

Behufs Bestimmung der übrigen Bestandtheile wurde das wie o getrocknete und zerkleinerte Mineralpulver mit der achtfachen Me reinen Natriumcarbonats innig gemengt, über der einfachen Gas- u zuletzt kurze Zeit über der Gebläselampe geschmolzen. Diese, wie weitere Behandlung, überhaupt sämmtliche Operationen, bei denen geboten schien, geschahen in Platingefässen. Bei Anwendung oben zeichneter Menge kohlensauren Alkalis erleidet man keinen Verl durch etwa entweichendes Kieselfluorid.

Zur Controle und um die Fehlergrenzen vergleichen zu könn wurden auch der Humitsubstanz entsprechend zusammengesetzte Geme aus kieselsaurem und Fluor-Magnesium nach der Methode von Berz lius analysirt und das Fluor als Fluorcalcium bestimmt. Die hiern ermittelten Fluormengen betrugen bei zwei Analysen 5,65 und 5,91 die in beiden entsprechenden Fällen gefundenen Kieselsäuremen 35,61 resp. 35,39 %.

Die Magnesia wurde in üblicher Weise als Ammoniummagnesiu phosphat gefällt und nach dem Glühen als Pyrophosphat gewogen.

Der Gehalt an Eisen wurde beim Chondrodit von Nyakopparbe da genügende Mengen zur Verfügung standen, gewichts- und maassa lytisch, bei den übrigen Humiten bloss gewichtsanalytisch bestimmt.

Das, wie es scheint, in allen gelben und braunen Humitvarietät neben dem Oxydul stets gleichzeitig vorhandene Eisenoxyd, wurde allen Fällen, wo genügende Mengen an Material zur Verfügung stand ebenfalls für sich bestimmt. Zu sämmtlichen Titrationen wurde ei Lösung von Kaliumpermanganat angewandt, welche im Liter 1 *g* d Salzes aufgelöst enthielt. — Das Mineralpulver wurde bei Luftabschlu

in reiner concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung mittelst eisenfreien Zinks reducirt und im Uebrigen die durch Anwendung salzsaurer Lösung gebotenen Vorsichtsmaassregeln gebührend beobachtet. *)

Alle von mir analysirten Humite, auch der theilweise dunkelhoniggelb bis braun gefärbte schwedische Chondrodit, erwiesen sich unterm Mikroskope als vollkommen frisch ohne auch nur Spuren einer etwa beginnenden Serpentinisirung auffinden zu lassen. Ich glaube diesen Umstand besonders hervorheben zu müssen, da der nachgewiesene Gehalt an Eisenoxyd es nahe legen würde, nur die ganz hellen, sowie die öl- und spargelgrün gefärbten Humite als völlig frisch und unzersetzt anzusprechen, bei den gelben und braunen hingegen eine beginnende Aenderung zu statuiren. Eine Hinneigung zu letzterer kann uns nicht befremden, wenn wir uns die grosse Aehnlichkeit der Substanz unserer Mineralien mit jener des Olivins und dessen bekanntlich sehr grosse Wandelbarkeit vor Augen halten.

Wir schreiten nunmehr zur übersichtlichen Zusammenstellung der Gesammtergebnisse unserer Untersuchungen, jedesmal kurze Notizen über Beschaffenheit und Vorkommen der analysirten Mineralien beifügend.

I. Vesuvische Humite.

1. Humit des I. Typus oder Des-Cloiseaux' Humit im engeren Sinne.

Die zum grösseren Theile hellgelb, zum geringeren dunkelweingelb gefärbten Krystallkörner dieses seltensten Typus sandte Herr Professor Scacchi, der auch die krystallographische Bestimmung, sowie die Auslese zu besorgen die Güte hatte.

Zur Verfügung standen circa 4 *g*. Bei vier ausgeführten Fluorbestimmungen ergaben:

1)	0,1520 *g*	hellgelber Humit	0,0117 *g*	$SiFl_4$ oder	0,00855 *g*	Fl entspr.	5,63 %
2)	0,3020 „	„ „	0,0230 „	„ „	0,01681 „	„ „	5,57 „
3)	0,4506 „	„ „	0,0350 „	„ „	0,02558 „	„ „	5,68 „
4)	0,4975 „	dunkelgelber „	0,0386 „	„ „	0,02824 „	„ „	5,60 „

mithin einen mittleren Fluorgehalt von 5,64 %.

*) Vergl. Cl. Zimmermann: „Zur Anwendung des Kaliumpermanganats in der Maassanalyse". Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 779. — Diese Zeitschrift **21**, 108.

Der Wassergehalt betrug in:

1) 0,2985 *g* hellgelbem Humit 0,0046 *g* oder in 100 Theilen 1,54 %
2) 0,3145 « « « 0,0045 « « « « « 1,43 «
3) 0,2555 « dunkelgelbem « 0,0035 « « « « « 1,37 «

mithin im Mittel 1,45 %.

Bei der Gesammtanalyse wurde gefunden in:

1)	0,5205 *g* hellgelbem	Humit	0,1847 *g*	$Si\Theta_2$	oder	35,49 %.
			0,2884 «	$Mg\Theta$	«	55,41 «
			0,225 «	$Fe\Theta$	«	4,32 «
2)	0,5610 « «	«	0,1985 «	$Si\Theta_2$	«	35,38 «
			0,3207 «	$Mg\Theta$	«	57,17 «
			0,0173 «	$Fe\Theta$	«	3,08 «
3)	0,2450 « dunkelgelbem	«	0,0871 «	$Si\Theta_2$	«	35,55 «
			0,1295 «	$Mg\Theta$	«	52,86 «
			0,0179 «	$Fe\Theta$	«	7,31 «

Das Fluor in den Humiten dürfte jedenfalls an Magnesium gebunden anzunehmen und sonach die dem ermittelten mittleren Fluorgehalte entsprechende Menge Sauerstoff in Abzug zu bringen sein. Stellen wir sämmtliche gefundenen Bestandtheile unter einander, so erhalten wir folgende Tabelle für die procentische Zusammensetzung des untersuchten Humits I. Typus:

	1.	2.	3.
$Si\Theta_2$ . . .	35,49 %	35,38 %	35,55 %
$Mg\Theta$ . . .	49,47 «	51,23 «	46,89 «
$Fe\Theta$ . . .	4,32 «	3,08 «	7,31 «
$MgFl_2$ . . .	9,20 «	9,20 «	9,20 «
$H_2\Theta$ . . .	1,45 «	1,45 «	1,45 «
	99,93 %	100,34 %	100,40 %.

Hieraus berechnen sich folgende Elementarmischungen:

	1.	2.	3.
Silicium . .	16,56 %	16,51 %	16,59 %
Magnesium . .	33,25 «	34,30 «	31,72 «
Eisen	3,36 «	2,40 «	5,69 «
Fluor . . .	5,64 «	5,64 «	5,67 «
Hydroxyl . .	2,74 «	2,74 «	2,40 «
Sauerstoff . .	38,38 «	38,75 «	38,34 «
	99,93 %	100,34 %	100,41 %.

Wird sodann das gefundene Eisen in die äquivalente Menge Magnesium umgerechnet, so ergibt sich das Verhältniss der mit einander verbundenen Atome durch Division mit den betreffenden Atomgewichtszahlen.*)

	1.	2.	3.	Fl = 4 gesetzt:	abgerundet:
Silicium	0,591	0,590	0,593	7,96	8
Magnesium	1,442	1,472	1,423	19,45	19
Fluor		0,297		4	4
Hydroxyl		0,161		2,16	2
Sauerstoff	2,399	2,423	2,409	32,46	32

Hieraus folgt endlich als allgemeine Formel dieses, und, wie es sich weiterhin zeigen wird, zugleich aller übrigen Mineralien der Humitgruppe folgende:

$$Mg_{13} . (Mg Fl)_4 . (Mg . (\Theta H))_2 (Si \Theta_4)_8,$$

worin das Hydroxyl, — und nur als solches kann das erst bei Glühhitze entweichende Wasser in dem Molecül der Humite gebunden sein — als isomorpher Vertreter des Fluors enthalten gedacht wird.

Wollten wir, den älteren Mineralogen schliesslich noch zu Gefallen, eine andere Formel aufstellen und die Humite in deren Sinne als Molecularverbindung mehrerer für sich gesättigter Substanzen ansehen, so könnten wir folgendermaassen schreiben:

$$5\left\{Si\,\Theta_4\,(Mg.Fe)_2\right\} + \left\{Si \begin{array}{l} -\Theta - Mg.\Theta H \\ \begin{array}{l} -\Theta \\ -\Theta \end{array}\!\!> Mg \\ -O - Mg.\Theta H. \end{array}\right\} + 2\left\{Si \begin{array}{l} -\Theta - Mg.Fl \\ \begin{array}{l} -\Theta \\ -\Theta \end{array}\!\!> Mg \\ -\Theta - Mg.Fl \end{array}\right\}$$

wonach die Humite als eine gesättigte Verbindung von fünf Molecülen Olivinsubstanz mit drei Molecülen basischen Silicats obiger Structur erschienen. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass derartige Molecularformeln in schlechtem Einklange mit den heute in der Chemie gültigen Anschauungen stünden.

2. Humit des II. Typus oder Chondrodit nach Des-Cloiseaux.

Von den sehr licht weingelben Krystallbruchstücken dieses Typus standen leider nur circa 2 *g* zur Verfügung und musste aus diesem Grunde das Fluor nach der Methode von Berzelius bestimmt werden.

*) Als solche wurden bei den Berechnungen zu Grunde gelegt:
$Si = 28$, $Mg = 24$, $Fe = 56$, $Fl = 19$, $\Theta = 16$.

Es konnten zwei Gesammtanalysen und eine Wasserbestimmung ausgeführt werden.

In 0,5777 *g* wurden 0,0079 *g* $H_2\Theta$ gefunden, was einem Wassergehalte von 1,37 % gleichkommt.

1) 0,4180 *g* gaben	0,1450 *g*	$Si\Theta_2$	oder	33,49	%
	0,0159 «	$Fe\Theta$	«	3,80	«
	0,2436 «	$Mg\Theta$	«	58,29	«
	0,0215 «	Fl	«	5,25	«
2) 0,6245 *g* gaben	0,2109 «	$Si\Theta_2$	«	33,77	«
	0,0247 «	$Fe\Theta$	«	3,96	«
	0,3621 «	$Mg\Theta$	«	57,98	«
	0,0321 «	Fl	«	5,14	«

Mit Hinzurechnung des gefundenen Wassers und Berücksichtigung des mittleren Fluorgehaltes von 5,20 % erhalten wir folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.
$Si\Theta_2$	33,49	33,77
$Mg\Theta$	52,87	52,57
$Fe\Theta$	3,80	3,96
$MgFl_2$	8,39	8,39
$H_2\Theta$	1,37	1,37
	99,92	100,06

Auf die Elemente berechnet, resultirt alsdann folgende Tabelle:

	1.	2.
Silicium	15,63	15,76
Magnesium	34,97	34,79
Eisen	2,96	3,08
Fluor	5,20	5,20
Hydroxyl	2,59	2,59
Sauerstoff	38,57	38,64
	99,92	100,06

und hieraus als Atomenverhältnisse die Zahlen:

	1.	2.	Fl = 4 gesetzt:	abgerundet:
Silicium	0,558	0,563	8,24	8
Magnesium	1,525	1,505	22,27	22
Fluor	0,272		4	4
Hydroxyl	0,152		2,23	2
Sauerstoff	2,412	2,417	35,51	36

Für Magnesium und Sauerstoff resultiren hiernach etwas grössere Zahlen, als Folge der nach der Berzelius'schen Methode erhaltenen, wohl zu kleinen Fluormengen. Zur Aufstellung einer anderen Formel für diesen Humittypus haben wir aber keine Veranlassung, da — wie es sich in der Folge zeigen wird — der schwedische Chondrodit wieder obiger Formel entsprechend zusammengesetzt ist.

3. Humit des III. Typus oder Klinohumit nach Des-Cloiseaux.

Die Krystalle und Krystallbruchstücke zeigten die dem vesuvischen Humit oft eigenthümliche graulich-braune, zum geringen Theile auch heller gelbbraune Farbe. Die Menge desselben betrug 2 *g*. Der Fluorgehalt ergibt sich aus drei ausgeführten Bestimmungen, bei welchen:

1)	0,3819 *g*	Humit	0,0290 *g*	$SiFl_4$	oder	0,02119 *g*	Fl,	somit	5,55 %
2)	0,2410 «	«	0,0189 «	«	«	0,01381 «	«	«	5,73 «
3)	0,5236 «	«	0,0410 «	«	«	0,0300 «	«	«	5,73 «

lieferten, im Mittel mit 5,67 %.

Eine Wasserbestimmung ergab in 0,3055 *g* desselben 0,0043 *g* $H_2\Theta$ oder 1,41 %.

Zwei Gesammtanalysen hatten folgende Ergebnisse:

1)	0,0955 *g* brauner Humit gaben	0,0319 *g*	$Si\Theta_2$	oder	33,40 %
		0,0493 «	$Mg\Theta$	«	51,62 «
		0,0092 «	$Fe\Theta$	«	9,63 «
	0,2105 « « « «	0,00173 *g*	$Fe_2\Theta_3$	«	0,82 «
2)	0,3681 « « « «	0,1222 *g*	$Si\Theta_2$	«	33,20 «
		0,1894 «	$Mg\Theta$	«	51,45 «
		0,0360 «	$Fe\Theta$	«	9,78 «
	0,2250 « « « «	0,00216 *g*	$Fe_2\Theta_3$	«	0,96 «

Wir erhalten sonach für diesen Humit folgende Gesammtzusammensetzung:

	1.	2.
$Si\Theta_2$	33,40	33,20
$Mg\Theta$	45,65	45,48
$Fe\Theta$	9,63	9,78
$Fe_2\Theta_3$	0,82	0,96
$MgFl_2$	9,25	9,25
$H_2\Theta$	1,41	1,41
	100,16	100,08

Woraus sich folgende Elementmischung ergibt:

	1.	2.
Silicium	15,59	15,49
Magnesium	30,97	30,87
Eisen	8,06	8,28
Fluor	5,67	5,67
Hydroxyl	2,40	2,40
Sauerstoff	37,47	37,37
	100,16	100,08

Als Atomgewichtszahlen berechnen sich dann daraus:

	1.	2.	Mittel:	Fl = 4	Abgerundet:
Silicium	0,557	0,553	0,555	7,45	8
Magnesium	1,434	1,422	1,428	19,16	19
Fluor	0,298		0,298	4	4
Hydroxyl	0,141		0,141	1,89	2
Sauerstoff	2,342	2,334	2,338	31,38	32

welche Zahlen mithin auf die analoge Formel, wie beim Humit des ersten Typus, führen.

II. Chondrodit von Nyakopparberg in Schweden.

Die Krystalle und krystallinischen Körner dieses Minerals finden sich daselbst in einem aus Bleiglanz, Pyrit und Kupferkies bestehenden Erzlager und zeigen zahlreiche Farbenabstufungen von licht weingelb bis dunkel honiggelb. Das schöne Material erwies sich Herrn Professor Groth bei der mikroskopischen Untersuchung von nahezu idealer Reinheit und völliger Frische. Es wurde mit aller Sorgfalt aus dem Erze ausgelesen und nach den drei vorherrschenden Farbennüancen gesondert untersucht. Im Ganzen konnten circa $5^3/_4$ *g* Chondrodit verarbeitet werden.

Bei der Fluorbestimmung entwickelten:

1) 0,6790 *g*	licht weingelber Chondrodit	0,0520 *g* $SiFl_4$	entsprechend	0,0380 *g* Fl	oder 5,60 %
2) 0,4990 „		0,0386 „ „	„	0,02821 *g* „	„ 5,65 „
3) 0,2985 „	dto. dunkel weingelber Chondrodit	0,0240 „ „	„	0,01754 „ „	„ 5,88 „
4) 0,6755 „		0,0497 „ „	„	0,03632 „ „	„ 5,38 „
5) 0,2285 „		0,0170 „ „	„	0,01242 „ „	„ 5,44 „
6) 0,4020 „		0,0303 „ „	„	0,02214 „ „	„ 5,51 „

woraus sich der mittlere Fluorgehalt mit 5,58 % berechnet.

Die Bestimmung des Wassergehaltes ergab in:

1)	0,2068 *g*	hellweingelbem Chondrodit	0,0025 *g*	$H_2\Theta$	oder	1,21 %
2)	0,2143 «	dunkelgelbem «	0,0029 «	«	«	1,35 «
3)	0,1735 «	Chondrodit	0,0024 «	«	«	1,38 «

also im Mittel 1,31 %.

Bei der Gesammtanalyse wurde gefunden in:

1)	0,2345 *g*	hellweingelbem Chondrodit	0,0795 *g*	$Si\Theta_2$	somit	33,90 %
			0,1255 «	$Mg\Theta$	«	53,52 «
			0,0182 «	$Fe\Theta$	«	7,76 «
	0,2450 «	« «	0,00027 «	$Fe_2\Theta_3$	«	0,11 «
2)	0,3170 «	« «	0,1063 «	$Si\Theta_2$	«	33,53 «
			0,1678 «	$Mg\Theta$	«	52,93 «
			0,0284 «	$Fe\Theta$	«	8,96 «
	0,3100 «	« «	0,00037 «	$Fe_2\Theta_3$	«	0,12 «
3)	0,5680 «	dunkelweingelb. Chondrodit	0,1895 «	$Si\Theta_2$	«	33,36 «
			0,2994 «	$Mg\Theta$	«	52,71 «
			0,0527 «	$Fe\Theta$	«	9,28 «
	0,2840 «	« «	0,00037 «	$Fe_2\Theta_3$	«	0,13 «
4)	0,0675 «	honiggelbem Chondrodit	0,0213 «	$Si\Theta_2$	«	31,56 «
			0,0293 «	$Mg\Theta$	«	43,41 «
			0,0126 «	$Fe\Theta$	«	18,67 «
	0,0585 «	« «	0,001176 *g*	$Fe_2\Theta_3$	«	2,01 «

Hieraus ergibt sich wieder nach Abzug der dem mittleren Fluorgehalte entsprechenden Menge Sauerstoff nachfolgende procentische Zusammensetzung für den analysirten schwedischen Chondrodit:

	1.	2.	3.	4.
$Si\Theta_2$ . .	33,90	33,53	33,36	31,56
$Mg\Theta$ . .	47,65	47,06	46,84	37,54
$Fe\Theta$ . .	7,76	8,96	9,28	18,67
$Fe_2\Theta_3$ . .	0,11	0,12	0,13	2,01
$MgFl_2$ . .	9,10	9,10	9,10	9,10
$H_2\Theta$ . .	1,31	1,31	1,31	1,31
	99,83	100,08	100,02	100,19

Die Mischung der Elemente wird dann durch folgende Zahlen ausgedrückt:

	1.	2.	3.	4.
Silicium . .	15,82	15,65	15,57	14,73
Magnesium .	32,11	31,76	31,63	26,05
Eisen . . .	6,12	7,05	7,31	15,93
Fluor . . .	5,58	5,58	5,58	5,58
Hydroxyl .	2,47	2,47	2,47	2,47
Sauerstoff .	37,66	37,42	37,39	35,36
	99,76	99,93	99,95	100,12,

woraus nach bekannter Berechnung nachstehende Atomverhältnissz
folgen:

	1.	2.	3.	4.
Silicium . .	0,565	0,559	0,556	0,526
Magnesium .	1,385	1.376	1,374	1,206
Fluor . . .	0,294			
Hydroxyl .	0,145			
Sauerstoff .	2,354	2,339	2,336	2,221

Um hieraus eine Formel zu berechnen, wird es uns wohl gest sein, das Mittel aus den Verhältnisszahlen der am besten überein menden Analysen 1, 2 und 3 zu Grunde zu legen. Alsdann erh wir für Silicium 0,560; für Magnesium 1,375; für Fluor 0,294; Hydroxyl 0,145 und schliesslich für den Sauerstoff die Verhältnis 2,343. Setzen wir sodann wieder — um den einfachsten Ausdruck unsere Formel zu gewinnen — die Verhältnisszahl für Fluor gleic so folgt: Si = 7,62, Mg = 18,71, Fl = 4, (HΘ) = 1,97 Θ = 31,88 und nach entsprechender Abrundung Si = 8, Mg = Fl = 4, (HO) = 2 und Θ = 32. Der Chondrodit von Nyakoppa ist demzufolge seiner chemischen Zusammensetzung nach identisch dem vesuvischen Humit des ersten Typus.

III. Humit I. Typus von Ladugrufvan in Schweden.

Dieser Humit findet sich auf der Ladugrube in einem dolomitis Kalkstein eingesprengt und ist in der Regel nicht mehr ganz fi sondern zeigt stellenweise beginnende Serpentinisirung, wofür auch gefundene, erheblich grössere Wassergehalt spricht. Da nur $1^1/_2$ g Untersuchung vorlagen, konnte keine directe Fluorbestimmung nach Absorptionsmethode ausgeführt werden.

0,755 g Humit gaben 0,0732 g $CaFl_2$ entsprechend 0,0356 g oder 4,72 % Fluor.

0,5709 g gaben 0,0175 g H_2O, woraus ein Wassergehalt von 3,07 % folgt.

Die Gesammtanalyse ergab in:

0,4155 g dieses Humits	0,1465 g	SiO_2	oder	35,26 %
	0,2305 «	MgO	«	55,48 «
	0,0146 «	FeO	«	3,51 «

endlich dem Gewichte nach nicht bestimmbare Spuren von Kalkerde und Manganoxydul. Stellen wir diese Ergebnisse bei Berücksichtigung des dem gefundenen Fluor entsprechenden Sauerstoffs unter einander, so haben wir folgende procentische Zusammensetzung für den Humit der Ladugrube:

SiO_2	35,26 %
MgO	50,51 «
FeO	3,51 «
$MgFl_2$	7,70 «
H_2O	3,07 «
	100,05 %

und als Elementarmischung:

Silicium	16,45 %,	beziehentlich	0,587
Magnesium	33,29 «	«	1,436
Eisen	2,73 «		
Fluor	4,72 «	«	0,248
Hydroxyl	5,80 «	«	0,341
Sauerstoff	37,06 «	«	2,316
	100,05 %		

Zahlen, welche mit Ausnahme der zu grossen für Wasser (beziehentlich Hydroxyl) gut mit den früher gefundenen übereinstimmen.

Halten wir unsere Resultate mit den von anderer Seite bisher bekannt gewordenen Analysen zusammen, so ist zunächst zu constatiren, dass alle letzteren, ohne Ausnahme, einen Verlust aufweisen, der die Fehlergrenzen erheblich übersteigt. In allen diesbezüglichen Analysen ist überdies das gesammte gefundene Magnesium als MgO in Anrechnung gebracht, wodurch die erlittenen Verluste geringer erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind. Bei den besten Analysen vom Rath's*),

*) Poggendorff's Annalen **147**, 246.

Rammelsberg's*) und Sjögren's**) beläuft sich derselbe von 2—3 % und wurde derselbe nach dem Vorgange vom Rath's als Wasser gedeutet, das — den Anfang einer Veränderung des Silicats andeutend — beim Glühen entweicht. Indessen, in allen Fällen, wo die optische Untersuchung völlige Frische des Materials ergab, ist eine solche Annahme ausgeschlossen, um so mehr, als das Wasser erst bei Glühhitze vollständig entweicht, somit ohne Zweifel als Hydroxyl im Mineral gebunden und die Wasserbildung erst eine Folge der angewandten hohen Temperatur ist. Herr Sjögren, der freilich nur aus dem Glühverlust auf das Vorhandensein von Wasser schliesst, hat denn auch zuerst dasselbe in die von ihm aufgestellten Humitformeln eingeführt. Er betrachtet die Zusammensetzung unserer Mineralien in der Weise, als ob das Olivinsilicat $Mg_2 Si O_4$ mit wechselnden Mengen von $Mg Fl_2$ und $Mg(OH)_2$ verbunden wäre.

Die grössten Abweichungen zeigen aber die Fluorbestimmungen, wonach der Fluorgehalt bei den verschiedenen Humiten von 2,57 bis 9,70 % angegeben erscheint, ohne dass jedoch bei den verschiedenen Autoren bei Humiten von gleichem Typus und gleicher Provenienz Uebereinstimmung stattfinden würde. So beträgt der Fluorgehalt bei den vesuvischen Humiten nach vom Rath im Mittel 2,57 %, steigt aber nach Rammelsberg bei denselben bis 5,04 %, beim Chondrodit sogar, nach anderen Autoren, bis 9,7 %.

Leider war ich nicht in der Lage, amerikanische Humite untersuchen zu können, wie solche insbesondere aus der Tilly-Foster-Grube bei Brewster in New-York bekannt geworden, und bei welchen die veröffentlichten Analysen ebenfalls grosse Differenzen im Fluorgehalte aufweisen. Hawes analysirte Krystalle von granatrother Farbe, wie selbe dort mit Magneteisen zusammen vorkommen, und fand 4,14 % Fluor; Breidenbaugh gelbe Körner aus dem dortigen Dolomit und bestimmte den Fluorgehalt mit 9,00 %.

Meine eigenen Analysen schliesslich, die im Ganzen recht gut mit jenen vom Rath's und Sjögren's übereinstimmen, befestigen bei mir die Ueberzeugung von der völlig identischen chemischen Zusammensetzung sämmtlicher Humitmineralien.

---

*) Poggendorff's Annalen 53, 130; 86, 404—417. Vergl. auch Rammelsberg, Mineralchemie 2. Aufl., II. Theil.

**) Zeitschrift für Krystallographie 7, 344—361.

Qualitativer Nachweis von fetten Oelen in Mineralölen.

Von

Friedrich Lux.

Wird gewöhnliches Rapsöl mit Kalium, Natrium, festem Kali- oder Natronhydrat erhitzt, so finden bei höheren Temperaturen Verseifungen statt; Umrühren oder Umschütteln begünstigt im Allgemeinen die Reaction.

Bei einer Temperatur von 100 ° C. und einer Erhitzungsdauer von etwa 30 Minuten bilden sich bei Kalium, Natrium und Natronhydrat etwas flockige, seifenähnliche Gebilde, das Oel bleibt nach dem Abkühlen dünnflüssig; mit Kalihydrat tritt gar keine Veränderung ein.

Wird das Oel 30 Minuten lang auf 150 ° C. erhitzt, so setzen sich wiederum an das Kalium und Natrium Seifengebilde an, das Oel bleibt beim Abkühlen dünnflüssig; Kalihydrat erzeugt eine starke, flockige Abscheidung, welche das Oel verdickt; mit Natronhydrat findet nur eine geringe Abscheidung statt, ein Theil der gebildeten Seife löst sich im Oel, und letzteres fängt dadurch ein wenig zu gelatiniren an.

Erhitzt man zwanzig Minuten lang auf 200 ° C., so bedeckt sich das Kalium noch mehr mit Seifenflocken, das Oel bleibt aber flüssig; in ähnlicher Weise überzieht sich das Natrium, zugleich aber fängt das Oel beim Abkühlen ein wenig zu gelatiniren an. Mit Kali- und Natronhydrat findet sehr starke Verseifung statt, die Oele erstarren schon bei sehr geringer Abkühlung zu trüben, zähen Massen.

Einer Temperatur von 250 ° C. unterworfen, gelatinirt das Rapsöl sowohl mit Kalium, wie Natrium, Kali- oder Natronhydrat schon nach 5 Minuten vollkommen; sämmtliche sich bildende Seife löst sich sofort, und die Kalium- und Natrium-Kügelchen bleiben daher metallisch glänzend. Nach 15 Minuten ist die Verseifung noch weiter vorgeschritten, zugleich aber beginnt bei Kalium, Natrium und Kalihydrat eine allmähliche Zersetzung, kenntlich an dem Dunkel-, sogar Braunwerden des Oels. Das mit Kalium, Natrium oder Kalihydrat in Berührung befindliche Rapsöl erstarrt zu einer braunen b u t t e r a r t i g e n Masse, während das mit Natronhydrat in Berührung stehende zu einer ziemlich h a r t e n, gelblichweissen, nicht dunkler werdenden Masse erstarrt.

Reine Mineralöle, in gleicher Weise behandelt, werden in der Regel wohl etwas dunkler, lassen aber keinerlei Aenderung ihres Aggregatzustandes erkennen.

Rammelsberg's*) und Sjögren's**) beläuft sich derselbe von 2—3 % und wurde derselbe nach dem Vorgange vom Rath's als Wasser gedeutet, das — den Anfang einer Veränderung des Silicats andeutend — beim Glühen entweicht. Indessen, in allen Fällen, wo die optische Untersuchung völlige Frische des Materials ergab, ist eine solche Annahme ausgeschlossen, um so mehr, als das Wasser erst bei Glühhitze vollständig entweicht, somit ohne Zweifel als Hydroxyl im Mineral gebunden und die Wasserbildung erst eine Folge der angewandten hohen Temperatur ist. Herr Sjögren, der freilich nur aus dem Glühverlust auf das Vorhandensein von Wasser schliesst, hat denn auch zuerst dasselbe in die von ihm aufgestellten Humitformeln eingeführt. Er betrachtet die Zusammensetzung unserer Mineralien in der Weise, als ob das Olivinsilicat $Mg_2 Si O_4$ mit wechselnden Mengen von $Mg Fl_2$ und $Mg (OH)_2$ verbunden wäre.

Die grössten Abweichungen zeigen aber die Fluorbestimmungen, wonach der Fluorgehalt bei den verschiedenen Humiten von 2,57 bis 9,70 % angegeben erscheint, ohne dass jedoch bei den verschiedenen Autoren bei Humiten von gleichem Typus und gleicher Provenienz Uebereinstimmung stattfinden würde. So beträgt der Fluorgehalt bei den vesuvischen Humiten nach vom Rath im Mittel 2,57 %, steigt aber nach Rammelsberg bei denselben bis 5,04 %, beim Chondrodit sogar, nach anderen Autoren, bis 9,7 %.

Leider war ich nicht in der Lage, amerikanische Humite untersuchen zu können, wie solche insbesondere aus der Tilly-Foster-Grube bei Brewster in New-York bekannt geworden, und bei welchen die veröffentlichten Analysen ebenfalls grosse Differenzen im Fluorgehalte aufweisen. Hawes analysirte Krystalle von granatrother Farbe, wie selbe dort mit Magneteisen zusammen vorkommen, und fand 4,14 % Fluor; Breidenbaugh gelbe Körner aus dem dortigen Dolomit und bestimmte den Fluorgehalt mit 9,00 %.

Meine eigenen Analysen schliesslich, die im Ganzen recht gut mit jenen vom Rath's und Sjögren's übereinstimmen, befestigen bei mir die Ueberzeugung von der völlig identischen chemischen Zusammensetzung sämmtlicher Humitmineralien.

*) Poggendorff's Annalen 53, 130; 86, 404—417. Vergl. auch Rammelsberg, Mineralchemie 2. Aufl., II. Theil.

**) Zeitschrift für Krystallographie 7, 344—361.

Qualitativer Nachweis von fetten Oelen in Mineralölen.

Von

Friedrich Lux.

Wird gewöhnliches Rapsöl mit Kalium, Natrium, festem Kali- oder Natronhydrat erhitzt, so finden bei höheren Temperaturen Verseifungen statt; Umrühren oder Umschütteln begünstigt im Allgemeinen die Reaction.

Bei einer Temperatur von 100° C. und einer Erhitzungsdauer von etwa 30 Minuten bilden sich bei Kalium, Natrium und Natronhydrat etwas flockige, seifenähnliche Gebilde, das Oel bleibt nach dem Abkühlen dünnflüssig; mit Kalihydrat tritt gar keine Veränderung ein.

Wird das Oel 30 Minuten lang auf 150° C. erhitzt, so setzen sich wiederum an das Kalium und Natrium Seifengebilde an, das Oel bleibt beim Abkühlen dünnflüssig; Kalihydrat erzeugt eine starke, flockige Abscheidung, welche das Oel verdickt; mit Natronhydrat findet nur eine geringe Abscheidung statt, ein Theil der gebildeten Seife löst sich im Oel, und letzteres fängt dadurch ein wenig zu gelatiniren an.

Erhitzt man zwanzig Minuten lang auf 200° C., so bedeckt sich das Kalium noch mehr mit Seifenflocken, das Oel bleibt aber flüssig; in ähnlicher Weise überzieht sich das Natrium, zugleich aber fängt das Oel beim Abkühlen ein wenig zu gelatiniren an. Mit Kali- und Natronhydrat findet sehr starke Verseifung statt, die Oele erstarren schon bei sehr geringer Abkühlung zu trüben, zähen Massen.

Einer Temperatur von 250° C. unterworfen, gelatinirt das Rapsöl sowohl mit Kalium, wie Natrium, Kali- oder Natronhydrat schon nach 5 Minuten vollkommen; sämmtliche sich bildende Seife löst sich sofort, und die Kalium- und Natrium-Kügelchen bleiben daher metallisch glänzend. Nach 15 Minuten ist die Verseifung noch weiter vorgeschritten, zugleich aber beginnt bei Kalium, Natrium und Kalihydrat eine allmähliche Zersetzung, kenntlich an dem Dunkel-, sogar Braunwerden des Oels. Das mit Kalium, Natrium oder Kalihydrat in Berührung befindliche Rapsöl erstarrt zu einer braunen butterartigen Masse, während das mit Natronhydrat in Berührung stehende zu einer ziemlich harten, gelblichweissen, nicht dunkler werdenden Masse erstarrt.

Reine Mineralöle, in gleicher Weise behandelt, werden in der Regel wohl etwas dunkler, lassen aber keinerlei Aenderung ihres Aggregatzustandes erkennen.

Diese meine Beobachtungen liessen mich schliessen, dass sich diese Weise leicht Beimengungen von fetten Oelen in Mineralölen n weisen lassen müssten, und einige Versuche, welche ich mit ein willkürlich dargestellten Mischungen von Mineralöl mit fettem Oel stellte, bestätigten auch sofort meine Voraussetzungen.

Nun handelte es sich aber darum, die zur Herbeiführung der R tion geeignetsten Bedingungen zu erforschen, um diese Reaction einer durchaus zuverlässigen und dabei möglichst empfindlichen zu stalten. Unter Benutzung von je drei verschiedenen fetten und Min ölen habe ich in etwa vierzig Versuchsreihen diesen Zweck zu errei gesucht.

Zur Verwendung kamen von fetten Oelen: Rapsöl, Leinöl Olivenöl; von Mineralölen: gewöhnliches Petroleum, sowie zwei schiedene Schmieröle.

Das eine derselben (A) war dickflüssig, undurchsichtig, hatte dunkelbraunschwarze Farbe und ein specifisches Gewicht von 0,915 15° C.; es enthielt 35 % unter 350° C. siedender Kohlenwasserst

Das andere (B) war ziemlich dickflüssig, durchsichtig, von braungelber Farbe und hatte ein specifisches Gewicht von 0,905 15° C.; es enthielt nur 4 % unter 350° C. siedender Kohlenwa stoffe.

Diese Oele wurden in allen möglichen nach Art und Menge Oele verschiedenen Mischungen, bei verschiedenen Temperaturen, schiedener Zeitdauer, in Berührung mit den genannten zwei All metallen und deren Hydroxyden, sowie unter sonst noch wechseln Bedingungen geprüft, und ergibt sich aus diesen Versuchen Folgen

1. Die geeignetste Temperatur liegt bei etwa 200 und die geeignetste Zeitdauer beträgt etwa 15 Minut

Weit unter 200° C. geht die Verseifung langsamer vor sich, über 200° C. beginnt eine allmähliche Zersetzung der schon gebild Seife, so dass geringere Mengen fetten Oels sich der Beobachtung ziehen könnten. Fünfzehn Minuten sind bei sehr geringen Mengen fe Oels nöthig, aber auch völlig ausreichend, bei grösseren Mengen (e von 10 % an) genügen 2—5 Minuten vollkommen.

2. Von den zwei Alkalimetallen und ihren Hydro den eignet sich am meisten das Natronhydrat, und n diesem das Natrium.

Letzteres ist zur Nachweisung geringerer Mengen von fetten Oelen in Mineralölen, welche einen grösseren Theil unter 350° C. siedender Kohlenwasserstoffe enthalten, geeigneter, da sich die bei Anwendung desselben bildende anhydrische Seife leichter in den leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen löst, als die aus dem Natronhydrat entstehende hydratische Seife, welche sich bei der obengenannten Temperatur von 200° C. eher in Flocken abscheidet als in dem Oele löst.

3. Um auch geringere Mengen von fettem Oel noch sicher nachzuweisen, ist es besser, jegliches Umschütteln oder Umrühren, sowohl beim Erhitzen wie beim Abkühlen, zu unterlassen.

Einerseits genügt die durch die Erwärmung in dem Oel hervorgerufene Strömung vollkommen, um alle Theile des Oels nach und nach an den Alkalimetallen oder deren Hydroxyden vorbeizuführen und die gebildete Seife in der ganzen Flüssigkeit zu vertheilen, andererseits bleiben in der Ruhe die Seifengebilde mehr im Zusammenhang, die Gallerte wird so zu sagen langfaseriger und darum zusammenhängender und zäher, während durch das Schütteln sich mehr feinkörnige, fliessende und darum von wirklicher Flüssigkeit nur schwer zu unterscheidende Gallerte bildet. In durchsichtigem Oel lässt sich dieser halbgelatinirte Zustand viel leichter beobachten, wie in undurchsichtigem Oel.

4. Schon während des Erhitzens lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit erkennen, ob ein Mineralöl frei von fetten Oelen ist oder nicht.

Bei einem Gehalt an fettem Oel von über 10 % tritt beim Erhitzen sehr deutlich der charakteristische Seifengeruch auf, welcher sich auch nach dem Abkühlen erhält. Die vom Natronhydrat oder Natrium in geringer Menge entbundenen, oder durch gelindes Schütteln hervorgerufenen und an die Oberfläche steigenden Gas- oder Luftbläschen vergehen in reinem Mineralöl sofort, bleiben dagegen in mit fettem Oel versetztem Mineralöl längere Zeit, in der Regel sogar nach dem Abkühlen, bestehen, da durch die entstehende Seife die Wandungen der Bläschen eine gewisse Cohärenz erlangen. (Es ist dies ganz die gleiche Erscheinung wie bei den gewöhnlichen Seifenblasen.) Bei durchsichtigen Oelen ist dies wieder leichter zu beobachten, wie bei undurchsichtigen; bei ersteren lässt sich diese Erscheinung regelmässig noch bei einem Gehalt von nur $^1/_4$ % fetten Oels erkennen.

Es konnten zwei Gesammtanalysen und eine Wasserbestimmung ausgeführt werden.

In 0,5777 *g* wurden 0,0079 *g* $H_2\Theta$ gefunden, was einem Wassergehalte von 1,37 % gleichkommt.

1)	0,4180 *g* gaben	0,1450 *g*	$Si\Theta_2$	oder	33,49	%
		0,0159 «	$Fe\Theta$	«	3,80	«
		0,2436 «	$Mg\Theta$	«	58,29	«
		0,0215 «	Fl	«	5,25	«
2)	0,6245 *g* gaben	0,2109 «	$Si\Theta_2$	«	33,77	«
		0,0247 «	$Fe\Theta$	«	3,96	«
		0,3621 «	$Mg\Theta$	«	57,98	«
		0,0321 «	Fl	«	5,14	«

Mit Hinzurechnung des gefundenen Wassers und Berücksichtigung des mittleren Fluorgehaltes von 5,20 % erhalten wir folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.
$Si\Theta_2$ . . .	33,49	33,77
$Mg\Theta$ . . .	52,87	52,57
$Fe\Theta$ . . .	3,80	3,96
$MgFl_2$ . . .	8,39	8,39
$H_2\Theta$ . . .	1,37	1,37
	99,92	100,06

Auf die Elemente berechnet, resultirt alsdann folgende Tabelle:

	1.	2.
Silicium . . .	15,63	15,76
Magnesium . .	34,97	34,79
Eisen . . .	2,96	3,08
Fluor . . .	5,20	5,20
Hydroxyl . .	2,59	2,59
Sauerstoff . .	38,57	38,64
	99,92	100,06

und hieraus als Atomenverhältnisse die Zahlen:

	1.	2.	Fl = 4 gesetzt:	abgerundet:
Silicium . . .	0,558	0,563	8,24	8
Magnesium . .	1,525	1,505	22,27	22
Fluor	0,272		4	4
Hydroxyl . . .	0,152		2,23	2
Sauerstoff . . .	2,412	2,417	35,51	36

Für Magnesium und Sauerstoff resultiren hiernach etwas grössere Zahlen, als Folge der nach der Berzelius'schen Methode erhaltenen, wohl zu kleinen Fluormengen. Zur Aufstellung einer anderen Formel für diesen Humittypus haben wir aber keine Veranlassung, da — wie es sich in der Folge zeigen wird — der schwedische Chondrodit wieder obiger Formel entsprechend zusammengesetzt ist.

3. Humit des III. Typus oder Klinohumit nach Des-Cloiseaux.

Die Krystalle und Krystallbruchstücke zeigten die dem vesuvischen Humit oft eigenthümliche graulich-braune, zum geringen Theile auch heller gelbbraune Farbe. Die Menge desselben betrug 2 *g*. Der Fluorgehalt ergibt sich aus drei ausgeführten Bestimmungen, bei welchen:

1)	0,3819 *g*	Humit	0,0290 *g*	$SiFl_4$	oder	0,02119 *g*	Fl,	somit	5,55 %
2)	0,2410 «	«	0,0189 «	«	«	0,01381 «	«	«	5,73 «
3)	0,5236 «	«	0,0410 «	«	«	0,0300 «	«	«	5,73 «

lieferten, im Mittel mit 5,67 %.

Eine Wasserbestimmung ergab in 0,3055 *g* desselben 0,0043 *g* $H_2\Theta$ oder 1,41 %.

Zwei Gesammtanalysen hatten folgende Ergebnisse:

1)	0,0955 *g*	brauner Humit	gaben	0,0319 *g*	$Si\Theta_2$	oder	33,40 %
				0,0493 «	$Mg\Theta$	«	51,62 «
				0,0092 «	$Fe\Theta$	«	9,63 «
	0,2105 «	«	«	0,00173 *g*	$Fe_2\Theta_3$	«	0,82 «
2)	0,3681 «	«	«	0,1222 *g*	$Si\Theta_2$	«	33,20 «
				0,1894 «	$Mg\Theta$	«	51,45 «
				0,0360 «	$Fe\Theta$	«	9,78 «
	0,2250 «	«	«	0,00216 *g*	$Fe_2\Theta_3$	«	0,96 «

Wir erhalten sonach für diesen Humit folgende Gesammtzusammensetzung:

	1.	2.
$Si\Theta_2$	33,40	33,20
$Mg\Theta$	45,65	45,48
$Fe\Theta$	9,63	9,78
$Fe_2\Theta_3$	0,82	0,96
$MgFl_2$	9,25	9,25
$H_2\Theta$	1,41	1,41
	100,16	100,08

haltigem Alkohol, trocknet darauf das Kieselfluorbaryum und wägt es als solches, oder befreit den kieselsäurehaltigen Niederschlag im Platintiegel von der Kieselsäure, und führt das Kieselfluorbaryum in schwefelsauren Baryt über. Auch die Bestimmung des Fluors im Kieselfluorkalium gelingt durch Fällung mit Brombaryum. Das Kieselfluorkalium wurde in Wasser gelöst, mit Brombaryum versetzt und auf dem Dampfbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen, filtrirt und mit Alkohol gewaschen; derselbe zeigte sich kalifrei, wurde in schwefelsauren Baryt übergeführt und gewogen.

Kieselfluorkalium gewogen	Menge des Fluors in demselben	Schwefelsaurer Baryt	Menge des gefunden. Fluors	Verluste an Fluor.
0,3216 g	0,1666 g	0,3324 g	0,1625 g	— 0,0041 g
0,2276 „	0,1179 „	0,2316 „	0,1132 „	— 0,0047 „

Nach der Titrationsmethode wurde der Gehalt von reinem Fluorcalcium und reinem Kryolith an Fluor zu bestimmen gesucht.

In folgender Tabelle sind die Resultate der Analysen zusammengestellt; in der ersten Spalte ist die Zeit, während welcher die Salzsäure mit Kieselsäure zusammen auf die Minerale wirkte, angegeben.

Dauer der Einwirkung	Gewogene Menge des Minerals g	Demselben entsprechende Menge Fluor g	Gefundene Menge Fluor g	Verluste an Fluor. g
12 Stunden	1,1518 Flussspath	0,5611	0,5215	— 0,0396
1 Stunde	0,3358 Flussspath	0,1635	0,1206	— 0,0431
12 Stunden	0,7846 Kryolith	0,4252	0,1248	— 0,3004
12 Stunden	0,4704 Kryolith	0,2549	0,1415	— 0,1134
1 Stunde	0,7204 Kryolith	0,3904	0,0222	— 0,3882

Schwer lösliche Fluorverbindungen wird man also zuerst mit Schwefelsäure zerlegen müssen, um dann im Wasser des Absorptionsapparates das Fluor zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Fluors in organischen Substanzen sei noch Folgendes bemerkt:

Es war vorauszusehen, dass das Fluor beim Einäschern der organischen Substanz entweichen würde, da das Chlor nach G. Bunge*) in nicht unbedeutender Menge beim Einäschern der organischen Substanz entweicht. Um Verluste an Fluor zu verhindern, oder doch dieselben

*) Behaghel von Adlerskron, diese Zeitschrift 12, 390 (1873).

so viel als möglich zu verkleinern, wurde die fluorhaltige organische Substanz mit kohlensaurem Natron oder Barythydrat innig gemengt, und darauf bei beginnender Rothgluth eingeäschert. Die fluorhaltige organische Substanz wurde erhalten, indem man gewogene Mengen Kieselfluorkalium mit gewogenen Mengen Zuckers oder frischen Eiweisses mischte. Die Asche wurde, mit Quarzpulver gemengt, in den Zersetzungskolben gebracht, darauf wurde durch einen Scheidetrichter concentrirte Schwefelsäure langsam in denselben tropfen gelassen, da sich eine grosse Menge Kohlensäure entwickelt. Um die Kohlensäure fortzuschaffen, kann man die Asche mit Wasser aufnehmen und zur Lösung Alaun fügen, darauf dampft man zur Trockene, doch ist es schwer, den Rückstand, der sehr fest an den Wänden der Platinschale haftet, ohne Verluste zu sammeln.

Beim Einäschern blieb stets eine beträchtliche Menge Kohle zurück, die beim Erhitzen der Asche mit concentrirter Schwefelsäure auf 160° C. im Zersetzungskolben Veranlassung zur Bildung von schwefliger Säure gab. Das Verfahren der Fluorbestimmung in der Flüssigkeit des Absorptionsapparates ist das oben beschriebene Titrationsverfahren.

Aus der folgenden Tabelle geht hervor, dass auch ein grosser Ueberschuss von kohlensaurem Natron und ebenso von Barythydrat nicht im Stande ist, das Fluor vollständig beim Einäschern zurückzuhalten.

Gegebenes Kieselfluorkalium *g*	Menge der organischen Substanz	Menge des kohlensauren Natrons *g*	Wiedergefundenes Kieselfluorkalium *g*	Procentischer Verlust. %
0,2474	50 *g* Zucker	1.216	0,0777	68,2
0,1792	„	2,395	0,1362	24,0
0,1338	„	3,50	0,0832	37,1
0,2110	„	5,14	0,1808	14,3
0,0924	„	4,02	0,0788	14,7
0,1366	„	5,43	0,1254	8,2
0,1418	„	6,41	0,1224	13,7
0,1076	„	6,20	0,0942	12,5
0,1144	91 *g* frisches Hühnereiweiss	8,00	0,1098	11,1
0,3328	50 *g* Zucker	10 *g* Barythydrat	0,2734	15,3
0,7778 $BaFl_2$ 0,1692 Fl	„	15 „ „	0,3071 $2KFl, SiFl_4$ 0,1566 Fl	7,5

Dorpat, im Januar 1883.

Vesuvische Humite, Chondrodit von Nyakopparberg und Humit von Ladugrufvan.

Untersuchungen über ihre chemische Zusammensetzung.
Directe Fluorbestimmung.

Von

Dr. Fr. Carl von Wingard
in Wien.

Herr Prof. Dr. P. Groth, früher in Strassburg jetzt in München, hielt eine erneute Untersuchung der Humitmineralien hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung für wünschenswerth und veranlasste mich zur Ausführung derselben, die ich zum grössten Theile im Laboratorium der königl. bayer. Academie der Wissenschaften zu München bewerkstelligte. Diese Untersuchungen wurden nur ermöglicht, indem sich Herr Professor Groth der nicht geringen Mühe unterzog, ausgezeichnetes Material von diesen seltenen und äusserst schwer zu beschaffenden Mineralien in hinreichender Menge zu erwerben. Die Analyse führte ich nach bekannten Methoden aus und fand mich nur hinsichtlich der Fluorbestimmung — auf welche besonderes Gewicht gelegt wurde — bewogen, die durch Fresenius geschaffene directe Fluorbestimmungsmethode*) zur Anwendung zu bringen. Die unmittelbare Veranlassung dazu lag für mich in den günstigen Resultaten vor, welche Brandl**) bei seinen Analysen der Mineralien der Kryolithgruppe bei Befolgung dieser Bestimmungsmethode erzielte.

Den Analysen ging jedesmal sorgfältigste Auslese und optische Untersuchung des Materials voraus, was besonders bei den vesuvischen Humiten sehr wichtig aber auch sehr zeitraubend ist, da sich die äusserst formenreichen Kryställchen derselben in den Somma-Blöcken von einer ganzen Reihe anderer Mineralien (Augit, Olivin, Spinell, Kalkspath und Glimmer) begleitet finden. Insbesondere ist es der letztgenannte, von den Mineralogen als Meroxen bezeichnete Glimmer, der mit dem Humit auf's Innigste verwächst und überdies bisweilen fast vollkommen die Farbe desselben besitzt. Die Unterscheidung der drei einander höchst ähnlichen vesuvischen Humite, von denen sich oft zwei von völlig gleicher Farbe auf demselben Stücke finden, gelingt nur dem genauen Kenner und wurde in unserem Falle von Herrn Professor Scacchi freundlichst

*) Siehe diese Zeitschrift 5, 190.
**) Liebig's Ann. d. Chem. 213, 1 ff.

besorgt, der die vesuvischen Humite für die Untersuchung zu liefern die Güte hatte.

Anlangend das allgemeine Verhalten der Humitsubstanz Reagentien gegenüber ist zu bemerken, dass sich dieselbe in Salzsäure und ebenso in concentrirter Schwefelsäure löst; in ersterer unter Fluorwasserstoffentwickelung, in letzterer unter Entwickelung von Siliciumfluorid. Im Glasrohre für sich erhitzt, entwickelt sie Wasser, das erst in der Glühhitze völlig entweicht, wobei das anfänglich weisse oder graulich-weisse Mineralpulver eine mehr oder minder dunkelbraune Farbe annimmt. Mit Phosphorsalz erhält man die Reaction auf Fluor und ein Kieselskelett.

Wie im Titel bereits hervorgehoben ist, wurde bei den folgenden Untersuchungen die Bestimmung des Fluors nach der directen Fresenius'schen Methode, Absorption des ausgetriebenen Kieselfluorids, getrennt für sich ausgeführt, und nur in zwei Fällen beim Humit von der Ladugrube und dem vesuvischen Chondrodit musste, wegen Mangels genügenden Materials, nach der Methode von Berzelius vorgegangen werden.

Das zu feinstem Pulver zerriebene, bei 110° C. getrocknete Mineral wurde mit der berechneten Menge fein gemahlenen, stark ausgeglühten, reinen Quarzpulvers innig gemengt, 45—50 *cc* reinste Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,85 hinzugefügt und das Kölbchen im Oelbade 2—$2^1/_2$ Stunden hindurch bei 180—185° C. erhalten. Während dieser ganzen Zeitdauer passirte ein Strom vollkommen trockener, kohlensäurefreier Luft, und zwar $2^1/_2$—3 *l* per Stunde, durch den Apparat, dessen eingehende Beschreibung in den bereits angeführten Abhandlungen von Fresenius und Brandl sich findet. Noch sei bemerkt, dass ich bei meinen Untersuchungen die von Brandl herrührenden, übrigens nicht wesentlichen Modificationen adoptirte. Bei den erstausgeführten Versuchen wurde darüber volle Sicherheit gewonnen, ob die Substanz bei angegebener Temperatur thatsächlich völlige Zersetzung erleidet. Zu diesem Behufe wurde nach ausgeführter Bestimmung das Kölbchen noch bis nahe 300° erhitzt, ohne dass eine fernere Entbindung von Siliciumfluorid zu beobachten gewesen wäre, zum Beweise, dass es schon vorher entwichen war. Das Kölbchen, worin die Zersetzung stattgefunden hatte, zeigte niemals eine Spur von Aetzung, da alles Fluor als Siliciumfluorid in die Absorptionsgefässe gegangen war.

Eine der von Fresenius genau ermittelten Bedingungen, wonach

zu jeder Fluorbestimmung solche Substanzmengen zu verwenden sind, um allemal circa 0,1 *g* Fluorid zu erhalten, konnte leider, wegen des immerhin knapp zugemessenen Materials, nicht eingehalten werden. Dass selbst bei Anwendung geringerer Mengen recht befriedigende Resultate zu verzeichnen sind, spricht jedenfalls für die ausgezeichnete Anwendbarkeit der Methode.

Zur Ermittelung des Wassergehaltes, welche bis jetzt, meines Wissens, von keinem der zahlreichen Untersucher der Humite ausgeführt worden, mengte ich das vorher bei 110° getrocknete Pulver mit reinstem, gut ausgeglühtem Bleioxyd sehr innig und erhitzte das Gemenge in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase zum Glühen, um das ausgetriebene Wasser in üblicher Weise von Chlorcalcium absorbiren zu lassen.

Behufs Bestimmung der übrigen Bestandtheile wurde das wie oben getrocknete und zerkleinerte Mineralpulver mit der achtfachen Menge reinen Natriumcarbonats innig gemengt, über der einfachen Gas- und zuletzt kurze Zeit über der Gebläselampe geschmolzen. Diese, wie die weitere Behandlung, überhaupt sämmtliche Operationen, bei denen es geboten schien, geschahen in Platingefässen. Bei Anwendung oben bezeichneter Menge kohlensauren Alkalis erleidet man keinen Verlust durch etwa entweichendes Kieselfluorid.

Zur Controle und um die Fehlergrenzen vergleichen zu können, wurden auch der Humitsubstanz entsprechend zusammengesetzte Gemenge aus kieselsaurem und Fluor-Magnesium nach der Methode von Berzelius analysirt und das Fluor als Fluorcalcium bestimmt. Die hiernach ermittelten Fluormengen betrugen bei zwei Analysen 5,65 und 5,91 %, die in beiden entsprechenden Fällen gefundenen Kieselsäuremengen 35,61 resp. 35,39 %.

Die Magnesia wurde in üblicher Weise als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und nach dem Glühen als Pyrophosphat gewogen.

Der Gehalt an Eisen wurde beim Chondrodit von Nyakopparberg, da genügende Mengen zur Verfügung standen, gewichts- und maassanalytisch, bei den übrigen Humiten bloss gewichtsanalytisch bestimmt.

Das, wie es scheint, in allen gelben und braunen Humitvarietäten neben dem Oxydul stets gleichzeitig vorhandene Eisenoxyd, wurde in allen Fällen, wo genügende Mengen an Material zur Verfügung standen, ebenfalls für sich bestimmt. Zu sämmtlichen Titrationen wurde eine Lösung von Kaliumpermanganat angewandt, welche im Liter 1 *g* des Salzes aufgelöst enthielt. — Das Mineralpulver wurde bei Luftabschluss

in reiner concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung mittelst eisenfreien Zinks reducirt und im Uebrigen die durch Anwendung salzsaurer Lösung gebotenen Vorsichtsmaassregeln gebührend beobachtet.*)

Alle von mir analysirten Humite, auch der theilweise dunkelhoniggelb bis braun gefärbte schwedische Chondrodit, erwiesen sich unterm Mikroskope als vollkommen frisch ohne auch nur Spuren einer etwa beginnenden Serpentinisirung auffinden zu lassen. Ich glaube diesen Umstand besonders hervorheben zu müssen, da der nachgewiesene Gehalt an Eisenoxyd es nahe legen würde, nur die ganz hellen, sowie die öl- und spargelgrün gefärbten Humite als völlig frisch und unzersetzt anzusprechen, bei den gelben und braunen hingegen eine beginnende Aenderung zu statuiren. Eine Hinneigung zu letzterer kann uns nicht befremden, wenn wir uns die grosse Aehnlichkeit der Substanz unserer Mineralien mit jener des Olivins und dessen bekanntlich sehr grosse Wandelbarkeit vor Augen halten.

Wir schreiten nunmehr zur übersichtlichen Zusammenstellung der Gesammtergebnisse unserer Untersuchungen, jedesmal kurze Notizen über Beschaffenheit und Vorkommen der analysirten Mineralien beifügend.

I. Vesuvische Humite.

1. Humit des I. Typus oder Des-Cloiseaux' Humit im engeren Sinne.

Die zum grösseren Theile hellgelb, zum geringeren dunkelweingelb gefärbten Krystallkörner dieses seltensten Typus sandte Herr Professor Scacchi, der auch die krystallographische Bestimmung, sowie die Auslese zu besorgen die Güte hatte.

Zur Verfügung standen circa 4 *g*. Bei vier ausgeführten Fluorbestimmungen ergaben:

1)	0,1520 *g*	hellgelber	Humit	0,0117 *g*	$SiFl_4$	oder	0,00855 *g*	Fl entspr.	5,63 %
2)	0,3020 „	„	„	0,0230 „	„	„	0,01681 „	„ „	5,57 „
3)	0,4506 „	„	„	0,0350 „	„	„	0,02558 „	„ „	5,68 „
4)	0,4975 „	dunkelgelber	„	0,0386 „	„	„	0,02824 „	„ „	5,60 „

mithin einen mittleren Fluorgehalt von 5,64 %.

---

*) Vergl. Cl. Zimmermann: „Zur Anwendung des Kaliumpermanganats in der Maassanalyse“. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **14**, 779. — Diese Zeitschrift **21**, 108.

Der Wassergehalt betrug in:

1) 0,2985 *g* hellgelbem	Humit	0,0046 *g*	oder in 100 Theilen	1,54 %.
2) 0,3145 « «	«	0,0045 «	« « « «	1,43 «
3) 0,2555 « dunkelgelbem	«	0,0035 «	« « « «	1,37 «

mithin im Mittel 1,45 %.

Bei der Gesammtanalyse wurde gefunden in:

1) 0,5205 *g* hellgelbem	Humit	0,1847 *g*	$Si\Theta_2$	oder	35,49 %.
		0,2884 «	$Mg\Theta$	«	55,41 «
		0,225 «	$Fe\Theta$	«	4,32 «
2) 0,5610 « «	«	0,1985 «	$Si\Theta_2$	«	35,38 «
		0,3207 «	$Mg\Theta$	«	57,17 «
		0,0173 «	$Fe\Theta$	«	3,08 «
3) 0,2450 « dunkelgelbem	«	0,0871 «	$Si\Theta_2$	«	35,55 «
		0,1295 «	$Mg\Theta$	«	52,86 «
		0,0179 «	$Fe\Theta$	«	7,31 «

Das Fluor in den Humiten dürfte jedenfalls an Magnesium gebunden anzunehmen und sonach die dem ermittelten mittleren Fluorgehalte entsprechende Menge Sauerstoff in Abzug zu bringen sein. Stellen wir sämmtliche gefundenen Bestandtheile unter einander, so erhalten wir folgende Tabelle für die procentische Zusammensetzung des untersuchten Humits I. Typus:

	1.	2.	3.
$Si\Theta_2$ . . .	35,49 %	35,38 %	35,55 %
$Mg\Theta$ . . .	49,47 «	51,23 «	46,89 «
$Fe\Theta$ . . .	4,32 «	3,08 «	7,31 «
$MgFl_2$ . . .	9,20 «	9,20 «	9,20 «
$H_2\Theta$ . . .	1,45 «	1,45 «	1,45 «
	99,93 %	100,34 %	100,40 %.

Hieraus berechnen sich folgende Elementarmischungen:

	1.	2.	3.
Silicium . .	16,56 %	16,51 %	16,59 %
Magnesium . .	33,25 «	34,30 «	31,72 «
Eisen	3,36 «	2,40 «	5,69 «
Fluor . . .	5,64 «	5,64 «	5,67 «
Hydroxyl . .	2,74 «	2,74 «	2,40 «
Sauerstoff . .	38,38 «	38,75 «	38,34 «
	99,93 %	100,34 %	100,41 %.

Wird sodann das gefundene Eisen in die äquivalente Menge Magnesium umgerechnet, so ergibt sich das Verhältniss der mit einander verbundenen Atome durch Division mit den betreffenden Atomgewichtszahlen. *)

	1.	2.	3.	Fl = 4 gesetzt:	abgerundet:
Silicium	0,591	0,590	0,593	7,96	8
Magnesium	1,442	1,472	1,423	19,45	19
Fluor		0,297		4	4
Hydroxyl		0,161		2,16	2
Sauerstoff	2,399	2,423	2,409	32,46	32

Hieraus folgt endlich als allgemeine Formel dieses, und, wie es sich weiterhin zeigen wird, zugleich aller übrigen Mineralien der Humitgruppe folgende:

$$Mg_{13} . (Mg\,Fl)_4 . (Mg . (\Theta H))_2\ (Si\,\Theta_4)_8,$$

worin das Hydroxyl, — und nur als solches kann das erst bei Glühhitze entweichende Wasser in dem Molecül der Humite gebunden sein — als isomorpher Vertreter des Fluors enthalten gedacht wird.

Wollten wir, den älteren Mineralogen schliesslich noch zu Gefallen, eine andere Formel aufstellen und die Humite in deren Sinne als Molecularverbindung mehrerer für sich gesättigter Substanzen ansehen, so könnten wir folgendermaassen schreiben:

$$5\left\{Si\,\Theta_4\,(Mg . Fe)_2\right\} + \left\{Si \begin{array}{l} -\Theta - Mg . \Theta H \\ \begin{matrix} -\Theta \\ -\Theta \end{matrix} > Mg \\ -\Theta - Mg . \Theta H. \end{array}\right\} + 2\left\{Si \begin{array}{l} -\Theta - Mg . Fl \\ \begin{matrix} -\Theta \\ -\Theta \end{matrix} > Mg \\ -\Theta - Mg . Fl \end{array}\right\}$$

wonach die Humite als eine gesättigte Verbindung von fünf Molecülen Olivinsubstanz mit drei Molecülen basischen Silicats obiger Structur erschienen. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass derartige Molecularformeln in schlechtem Einklange mit den heute in der Chemie gültigen Anschauungen stünden.

2. Humit des II. Typus oder Chondrodit nach Des-Cloiseaux.

Von den sehr licht weingelben Krystallbruchstücken dieses Typus standen leider nur circa 2 *g* zur Verfügung und musste aus diesem Grunde das Fluor nach der Methode von Berzelius bestimmt werden.

*) Als solche wurden bei den Berechnungen zu Grunde gelegt:
$Si = 28,\ Mg = 24,\ Fe = 56,\ Fl = 19,\ \Theta = 16.$

Es konnten zwei Gesammtanalysen und eine Wasserbestimmung ausgeführt werden.

In 0,5777 *g* wurden 0,0079 *g* H_2O gefunden, was einem Wassergehalte von 1,37 % gleichkommt.

1) 0,4180 *g* gaben	0,1450 *g*	SiO_2	oder	33,49 %
	0,0159 «	FeO	«	3,80 «
	0,2436 «	MgO	«	58,29 «
	0,0215 «	Fl	«	5,25 «
2) 0,6245 *g* gaben	0,2109 «	SiO_2	«	33,77 «
	0,0247 «	FeO	«	3,96 «
	0,3621 «	MgO	«	57,98 «
	0,0321 «	Fl	«	5,14 «

Mit Hinzurechnung des gefundenen Wassers und Berücksichtigung des mittleren Fluorgehaltes von 5,20 % erhalten wir folgende procentische Zusammensetzung:

	1.	2.
SiO_2	33,49	33,77
MgO	52,87	52,57
FeO	3,80	3,96
$MgFl_2$	8,39	8,39
H_2O	1,37	1,37
	99,92	100,06

Auf die Elemente berechnet, resultirt alsdann folgende Tabelle:

	1.	2.
Silicium	15,63	15,76
Magnesium	34,97	34,79
Eisen	2,96	3,08
Fluor	5,20	5,20
Hydroxyl	2,59	2,59
Sauerstoff	38,57	38,64
	99,92	100,06

und hieraus als Atomenverhältnisse die Zahlen:

	1.	2.	Fl = 4 gesetzt:	abgerundet:
Silicium	0,558	0,563	8,24	8
Magnesium	1,525	1,505	22,27	22
Fluor	0,272		4	4
Hydroxyl	0,152		2,23	2
Sauerstoff	2,412	2,417	35,51	36

Für Magnesium und Sauerstoff resultiren hiernach etwas grössere Zahlen, als Folge der nach der Berzelius'schen Methode erhaltenen, wohl zu kleinen Fluormengen. Zur Aufstellung einer anderen Formel für diesen Humittypus haben wir aber keine Veranlassung, da — wie es sich in der Folge zeigen wird — der schwedische Chondrodit wieder obiger Formel entsprechend zusammengesetzt ist.

3. Humit des III. Typus oder Klinohumit nach Des-Cloiseaux.

Die Krystalle und Krystallbruchstücke zeigten die dem vesuvischen Humit oft eigenthümliche graulich-braune, zum geringen Theile auch heller gelbbraune Farbe. Die Menge desselben betrug 2 *g*. Der Fluorgehalt ergibt sich aus drei ausgeführten Bestimmungen, bei welchen:

1)	0,3819 *g*	Humit	0,0290 *g*	$SiFl_4$	oder	0,02119 *g*	Fl,	somit	5,55 %
2)	0,2410 «	«	0,0189 «	«	«	0,01381 «	«	«	5,73 «
3)	0,5236 «	«	0,0410 «	«	«	0,0300 «	«	«	5,73 «

lieferten, im Mittel mit 5,67 %.

Eine Wasserbestimmung ergab in 0,3055 *g* desselben 0,0043 *g* $H_2\Theta$ oder 1,41 %.

Zwei Gesammtanalysen hatten folgende Ergebnisse:

1)	0,0955 *g*	brauner Humit	gaben	0,0319 *g*	$Si\Theta_2$	oder	33,40 %
				0,0493 «	$Mg\Theta$	«	51,62 «
				0,0092 «	$Fe\Theta$	«	9,63 «
	0,2105 «	« «	«	0,00173 *g*	$Fe_2\Theta_3$	«	0,82 «
2)	0,3681 «	« «	«	0,1222 *g*	$Si\Theta_2$	«	33,20 «
				0,1894 «	$Mg\Theta$	«	51,45 «
				0,0360 «	$Fe\Theta$	«	9,78 «
	0,2250 «	« «	«	0,00216 *g*	$Fe_2\Theta_3$	«	0,96 «

Wir erhalten sonach für diesen Humit folgende Gesammtzusammensetzung:

	1.	2.
$Si\Theta_2$	33,40	33,20
$Mg\Theta$	45,65	45,48
$Fe\Theta$	9,63	9,78
$Fe_2\Theta_3$	0,82	0,96
$MgFl_2$	9,25	9,25
$H_2\Theta$	1,41	1,41
	100,16	100,08

Woraus sich folgende Elementmischung ergibt:

	1.	2.
Silicium	15,59	15,49
Magnesium	30,97	30,87
Eisen	8,06	8,28
Fluor	5,67	5,67
Hydroxyl	2,40	2,40
Sauerstoff	37,47	37,37
	100,16	100,08

Als Atomgewichtszahlen berechnen sich dann daraus:

	1.	2.	Mittel:	Fl = 4	Abgerundet:
Silicium	0,557	0,553	0,555	7,45	8
Magnesium	1,434	1,422	1,428	19,16	19
Fluor	0,298		0,298	4	4
Hydroxyl	0,141		0,141	1,89	2
Sauerstoff	2,342	2,334	2,338	31,38	32

welche Zahlen mithin auf die analoge Formel, wie beim Humit des ersten Typus, führen.

II. Chondrodit von Nyakopparberg in Schweden.

Die Krystalle und krystallinischen Körner dieses Minerals finden sich daselbst in einem aus Bleiglanz, Pyrit und Kupferkies bestehenden Erzlager und zeigen zahlreiche Farbenabstufungen von licht weingelb bis dunkel honiggelb. Das schöne Material erwies sich Herrn Professor Groth bei der mikroskopischen Untersuchung von nahezu idealer Reinheit und völliger Frische. Es wurde mit aller Sorgfalt aus dem Erze ausgelesen und nach den drei vorherrschenden Farbennüancen gesondert untersucht. Im Ganzen konnten circa $5^3/_4$ *g* Chondrodit verarbeitet werden.

Bei der Fluorbestimmung entwickelten:

1) 0,6790 *g*	licht weingelber	0,0520 *g* $SiFl_4$	entsprechend	0,0380 *g*	Fl oder	5,60 %
2) 0,4990 „	Chondrodit	0,0386 „	„	0,02821 *g*	„	5,65 „
3) 0,2985 „	dto.	0,0240 „	„	0,01754 „	„	5,88 „
4) 0,6755 „	dunkel	0,0497 „	„	0,03632 „	„	5,38 „
5) 0,2285 „	weingelber	0,0170 „	„	0,01242 „	„	5,44 „
6) 0,4020 „	Chondrodit	0,0303 „	„	0,02214 „	„	5,51 „

woraus sich der mittlere Fluorgehalt mit 5,58 % berechnet.

Die Bestimmung des Wassergehaltes ergab in:

1)	0,2068 *g*	hellweingelbem	Chondrodit	0,0025 *g*	$H_2\Theta$	oder	1,21 %
2)	0,2143 «	dunkelgelbem	«	0,0029 «	«	«	1,35 «
3)	0,1735 «	Chondrodit		0,0024 «	«	«	1,38 «

also im Mittel 1,31 %.

Bei der Gesammtanalyse wurde gefunden in:

1)	0,2345 *g* hellweingelbem Chondrodit	0,0795 *g*	$Si\Theta_2$	somit	33,90 %
		0,1255 «	$Mg\Theta$	«	53,52 «
		0,0182 «	$Fe\Theta$	«	7,76 «
	0,2450 « « «	0,00027 «	$Fe_2\Theta_3$	«	0,11 «
2)	0,3170 « « «	0,1063 «	$Si\Theta_2$	«	33,53 «
		0,1678 «	$Mg\Theta$	«	52,93 «
		0,0284 «	$Fe\Theta$	«	8,96 «
	0,3100 « « «	0,00037 «	$Fe_2\Theta_3$	«	0,12 «
3)	0,5680 « dunkelweingelb. Chondrodit	0,1895 «	$Si\Theta_2$	«	33,36 «
		0,2994 «	$Mg\Theta$	«	52,71 «
		0,0527 «	$Fe\Theta$	«	9,28 «
	0,2840 « « «	0,00037 «	$Fe_2\Theta_3$	«	0,13 «
4)	0,0675 « honiggelbem Chondrodit	0,0213 «	$Si\Theta_2$	«	31.56 «
		0,0293 «	$Mg\Theta$	«	43,41 «
		0,0126 «	$Fe\Theta$	«	18,67 «
	0,0585 « « «	0,001176 *g*	$Fe_2\Theta_3$	«	2,01 «

Hieraus ergibt sich wieder nach Abzug der dem mittleren Fluorgehalte entsprechenden Menge Sauerstoff nachfolgende procentische Zusammensetzung für den analysirten schwedischen Chondrodit:

	1.	2.	3.	4.
$Si\Theta_2$ . .	33,90	33,53	33,36	31,56
$Mg\Theta$ . .	47,65	47,06	46,84	37,54
$Fe\Theta$ . .	7,76	8,96	9,28	18,67
$Fe_2\Theta_3$ . .	0,11	0,12	0,13	2,01
$MgFl_2$ . .	9,10	9,10	9,10	9,10
$H_2\Theta$ . .	1,31	1,31	1,31	1,31
	99,83	100,08	100,02	100,19

Die Mischung der Elemente wird dann durch folgende Zahlen ausgedrückt:

	1.	2.	3.	4.
Silicium . .	15,82	15,65	15,57	14,73
Magnesium .	32,11	31,76	31,63	26,05
Eisen . . .	6,12	7,05	7,31	15,93
Fluor . . .	5,58	5,58	5,58	5,58
Hydroxyl .	2,47	2,47	2,47	2,47
Sauerstoff .	37,66	37,42	37,39	35,36
	99,76	99,93	99,95	100,12,

woraus nach bekannter Berechnung nachstehende Atomverhältnisszahlen folgen:

	1.	2.	3.	4.
Silicium . .	0,565	0,559	0,556	0,526
Magnesium .	1,385	1,376	1,374	1,206
Fluor . . .	0,294			
Hydroxyl .	0,145			
Sauerstoff .	2,354	2,339	2,336	2,221

Um hieraus eine Formel zu berechnen, wird es uns wohl gestattet sein, das Mittel aus den Verhältnisszahlen der am besten übereinstimmenden Analysen 1, 2 und 3 zu Grunde zu legen. Alsdann erhalten wir für Silicium 0,560; für Magnesium 1,375; für Fluor 0,294; für Hydroxyl 0,145 und schliesslich für den Sauerstoff die Verhältnisszahl 2,343. Setzen wir sodann wieder — um den einfachsten Ausdruck für unsere Formel zu gewinnen — die Verhältnisszahl für Fluor gleich 4, so folgt: Si = 7,62, Mg = 18,71, Fl = 4, (HΘ) = 1,97 und Θ = 31,88 und nach entsprechender Abrundung Si = 8, Mg = 19, Fl = 4, (HΘ) = 2 und Θ = 32. Der Chondrodit von Nyakopparberg ist demzufolge seiner chemischen Zusammensetzung nach identisch mit dem vesuvischen Humit des ersten Typus.

III. Humit I. Typus von Ladugrufvan in Schweden.

Dieser Humit findet sich auf der Ladugrube in einem dolomitischen Kalkstein eingesprengt und ist in der Regel nicht mehr ganz frisch, sondern zeigt stellenweise beginnende Serpentinisirung, wofür auch der gefundene, erheblich grössere Wassergehalt spricht. Da nur $1\frac{1}{2}$ *g* zur Untersuchung vorlagen, konnte keine directe Fluorbestimmung nach der Absorptionsmethode ausgeführt werden.

0,755 g Humit gaben 0,0732 g $CaFl_2$ entsprechend 0,0356 g oder 4,72 % Fluor.

0,5709 g gaben 0,0175 g H_2O, woraus ein Wassergehalt von 3,07 % folgt.

Die Gesammtanalyse ergab in:

0,4155 g dieses Humits	0,1465 g	SiO_2	oder	35,26 %
	0,2305 «	MgO	«	55,48 «
	0,0146 «	FeO	«	3,51 «

endlich dem Gewichte nach nicht bestimmbare Spuren von Kalkerde und Manganoxydul. Stellen wir diese Ergebnisse bei Berücksichtigung des dem gefundenen Fluor entsprechenden Sauerstoffs unter einander, so haben wir folgende procentische Zusammensetzung für den Humit der Ladugrube:

SiO_2	35,26 %
MgO	50,51 «
FeO	3,51 «
$MgFl_2$	7,70 «
H_2O	3,07 «
	100,05 %

und als Elementarmischung:

Silicium . . .	16,45 %,	beziehentlich	0,587
Magnesium . .	33,29 «	«	1,436
Eisen . . .	2,73 «		
Fluor . . .	4,72 «	«	0,248
Hydroxyl . .	5,80 «	«	0,341
Sauerstoff . .	37,06 «	«	2,316
	100,05 %		

Zahlen, welche mit Ausnahme der zu grossen für Wasser (beziehentlich Hydroxyl) gut mit den früher gefundenen übereinstimmen.

Halten wir unsere Resultate mit den von anderer Seite bisher bekannt gewordenen Analysen zusammen, so ist zunächst zu constatiren, dass alle letzteren, ohne Ausnahme, einen Verlust aufweisen, der die Fehlergrenzen erheblich übersteigt. In allen diesbezüglichen Analysen ist überdies das gesammte gefundene Magnesium als MgO in Anrechnung gebracht, wodurch die erlittenen Verluste geringer erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind. Bei den besten Analysen vom Rath's*),

*) Poggendorff's Annalen **147**, 246.

Rammelsberg's*) und Sjögren's**) beläuft sich derselbe von 2—3 % und wurde derselbe nach dem Vorgange vom Rath's als Wasser gedeutet, das — den Anfang einer Veränderung des Silicats andeutend — beim Glühen entweicht. Indessen, in allen Fällen, wo die optische Untersuchung völlige Frische des Materials ergab, ist eine solche Annahme ausgeschlossen, um so mehr, als das Wasser erst bei Glühhitze vollständig entweicht, somit ohne Zweifel als Hydroxyl im Mineral gebunden und die Wasserbildung erst eine Folge der angewandten hohen Temperatur ist. Herr Sjögren, der freilich nur aus dem Glühverlust auf das Vorhandensein von Wasser schliesst, hat denn auch zuerst dasselbe in die von ihm aufgestellten Humitformeln eingeführt. Er betrachtet die Zusammensetzung unserer Mineralien in der Weise, als ob das Olivinsilicat $Mg_2 Si O_4$ mit wechselnden Mengen von $Mg Fl_2$ und $Mg (OH)_2$ verbunden wäre.

Die grössten Abweichungen zeigen aber die Fluorbestimmungen, wonach der Fluorgehalt bei den verschiedenen Humiten von 2,57 bis 9,70 % angegeben erscheint, ohne dass jedoch bei den verschiedenen Autoren bei Humiten von gleichem Typus und gleicher Provenienz Uebereinstimmung stattfinden würde. So beträgt der Fluorgehalt bei den vesuvischen Humiten nach vom Rath im Mittel 2,57 %, steigt aber nach Rammelsberg bei denselben bis 5,04 %, beim Chondrodit sogar, nach anderen Autoren, bis 9,7 %.

Leider war ich nicht in der Lage, amerikanische Humite untersuchen zu können, wie solche insbesondere aus der Tilly-Foster-Grube bei Brewster in New-York bekannt geworden, und bei welchen die veröffentlichten Analysen ebenfalls grosse Differenzen im Fluorgehalte aufweisen. Hawes analysirte Krystalle von granatrother Farbe, wie selbe dort mit Magneteisen zusammen vorkommen, und fand 4,14 % Fluor; Breidenbaugh gelbe Körner aus dem dortigen Dolomit und bestimmte den Fluorgehalt mit 9,00 %.

Meine eigenen Analysen schliesslich, die im Ganzen recht gut mit jenen vom Rath's und Sjögren's übereinstimmen, befestigen bei mir die Ueberzeugung von der völlig identischen chemischen Zusammensetzung sämmtlicher Humitmineralien.

---

*) Poggendorff's Annalen **53**, 130; **86**, 404—417. Vergl. auch Rammelsberg, Mineralchemie 2. Aufl., II. Theil.

) Zeitschrift für Krystallographie **7, 344—361.

Qualitativer Nachweis von fetten Oelen in Mineralölen.

Von

Friedrich Lux.

Wird gewöhnliches Rapsöl mit Kalium, Natrium, festem Kali- oder Natronhydrat erhitzt, so finden bei höheren Temperaturen Verseifungen statt; Umrühren oder Umschütteln begünstigt im Allgemeinen die Reaction.

Bei einer Temperatur von 100 ° C. und einer Erhitzungsdauer von etwa 30 Minuten bilden sich bei Kalium, Natrium und Natronhydrat etwas flockige, seifenähnliche Gebilde, das Oel bleibt nach dem Abkühlen dünnflüssig; mit Kalihydrat tritt gar keine Veränderung ein.

Wird das Oel 30 Minuten lang auf 150 ° C. erhitzt, so setzen sich wiederum an das Kalium und Natrium Seifengebilde an, das Oel bleibt beim Abkühlen dünnflüssig; Kalihydrat erzeugt eine starke, flockige Abscheidung, welche das Oel verdickt; mit Natronhydrat findet nur eine geringe Abscheidung statt, ein Theil der gebildeten Seife löst sich im Oel, und letzteres fängt dadurch ein wenig zu gelatiniren an.

Erhitzt man zwanzig Minuten lang auf 200 ° C., so bedeckt sich das Kalium noch mehr mit Seifenflocken, das Oel bleibt aber flüssig; in ähnlicher Weise überzieht sich das Natrium, zugleich aber fängt das Oel beim Abkühlen ein wenig zu gelatiniren an. Mit Kali- und Natronhydrat findet sehr starke Verseifung statt, die Oele erstarren schon bei sehr geringer Abkühlung zu trüben, zähen Massen.

Einer Temperatur von 250 ° C. unterworfen, gelatinirt das Rapsöl sowohl mit Kalium, wie Natrium, Kali- oder Natronhydrat schon nach 5 Minuten vollkommen; sämmtliche sich bildende Seife löst sich sofort, und die Kalium- und Natrium-Kügelchen bleiben daher metallisch glänzend. Nach 15 Minuten ist die Verseifung noch weiter vorgeschritten, zugleich aber beginnt bei Kalium, Natrium und Kalihydrat eine allmähliche Zersetzung, kenntlich an dem Dunkel-, sogar Braunwerden des Oels. Das mit Kalium, Natrium oder Kalihydrat in Berührung befindliche Rapsöl erstarrt zu einer braunen butterartigen Masse, während das mit Natronhydrat in Berührung stehende zu einer ziemlich harten, gelblichweissen, nicht dunkler werdenden Masse erstarrt.

Reine Mineralöle, in gleicher Weise behandelt, werden in der Regel wohl etwas dunkler, lassen aber keinerlei Aenderung ihres Aggregatzustandes erkennen.

Diese meine Beobachtungen liessen mich schliessen, dass sich auf diese Weise leicht Beimengungen von fetten Oelen in Mineralölen nachweisen lassen müssten, und einige Versuche, welche ich mit ein paar willkürlich dargestellten Mischungen von Mineralöl mit fettem Oel anstellte, bestätigten auch sofort meine Voraussetzungen.

Nun handelte es sich aber darum, die zur Herbeiführung der Reaction geeignetsten Bedingungen zu erforschen, um diese Reaction zu einer durchaus zuverlässigen und dabei möglichst empfindlichen zu gestalten. Unter Benutzung von je drei verschiedenen fetten und Mineralölen habe ich in etwa vierzig Versuchsreihen diesen Zweck zu erreichen gesucht.

Zur Verwendung kamen von fetten Oelen: Rapsöl, Leinöl und Olivenöl; von Mineralölen: gewöhnliches Petroleum, sowie zwei verschiedene Schmieröle.

Das eine derselben (A) war dickflüssig, undurchsichtig, hatte eine dunkelbraunschwarze Farbe und ein specifisches Gewicht von 0,915 bei 15° C.; es enthielt 35 % unter 350° C. siedender Kohlenwasserstoffe.

Das andere (B) war ziemlich dickflüssig, durchsichtig, von hellbraungelber Farbe und hatte ein specifisches Gewicht von 0,905 bei 15° C.; es enthielt nur 4 % unter 350° C. siedender Kohlenwasserstoffe.

Diese Oele wurden in allen möglichen nach Art und Menge der Oele verschiedenen Mischungen, bei verschiedenen Temperaturen, verschiedener Zeitdauer, in Berührung mit den genannten zwei Alkalimetallen und deren Hydroxyden, sowie unter sonst noch wechselnden Bedingungen geprüft, und ergibt sich aus diesen Versuchen Folgendes:

1. Die geeignetste Temperatur liegt bei etwa 200° C. und die geeignetste Zeitdauer beträgt etwa 15 Minuten.

Weit unter 200° C. geht die Verseifung langsamer vor sich, weit über 200° C. beginnt eine allmähliche Zersetzung der schon gebildeten Seife, so dass geringere Mengen fetten Oels sich der Beobachtung entziehen könnten. Fünfzehn Minuten sind bei sehr geringen Mengen fetten Oels nöthig, aber auch völlig ausreichend, bei grösseren Mengen (etwa von 10 % an) genügen 2—5 Minuten vollkommen.

2. Von den zwei Alkalimetallen und ihren Hydroxyden eignet sich am meisten das Natronhydrat, und nach diesem das Natrium.

Letzteres ist zur Nachweisung geringerer Mengen von fetten Oelen in Mineralölen, welche einen grösseren Theil unter 350° C. siedender Kohlenwasserstoffe enthalten, geeigneter, da sich die bei Anwendung desselben bildende anhydrische Seife leichter in den leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen löst, als die aus dem Natronhydrat entstehende hydratische Seife, welche sich bei der obengenannten Temperatur von 200° C. eher in Flocken abscheidet als in dem Oele löst.

3. Um auch geringere Mengen von fettem Oel noch sicher nachzuweisen, ist es besser, jegliches Umschütteln oder Umrühren, sowohl beim Erhitzen wie beim Abkühlen, zu unterlassen.

Einerseits genügt die durch die Erwärmung in dem Oel hervorgerufene Strömung vollkommen, um alle Theile des Oels nach und nach an den Alkalimetallen oder deren Hydroxyden vorbeizuführen und die gebildete Seife in der ganzen Flüssigkeit zu vertheilen, andererseits bleiben in der Ruhe die Seifengebilde mehr im Zusammenhang, die Gallerte wird so zu sagen langfaseriger und darum zusammenhängender und zäher, während durch das Schütteln sich mehr feinkörnige, fliessende und darum von wirklicher Flüssigkeit nur schwer zu unterscheidende Gallerte bildet. In durchsichtigem Oel lässt sich dieser halbgelatinirte Zustand viel leichter beobachten, wie in undurchsichtigem Oel.

4. Schon während des Erhitzens lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit erkennen, ob ein Mineralöl frei von fetten Oelen ist oder nicht.

Bei einem Gehalt an fettem Oel von über 10 % tritt beim Erhitzen sehr deutlich der charakteristische Seifengeruch auf, welcher sich auch nach dem Abkühlen erhält. Die vom Natronhydrat oder Natrium in geringer Menge entbundenen, oder durch gelindes Schütteln hervorgerufenen und an die Oberfläche steigenden Gas- oder Luftbläschen vergehen in reinem Mineralöl sofort, bleiben dagegen in mit fettem Oel versetztem Mineralöl längere Zeit, in der Regel sogar nach dem Abkühlen, bestehen, da durch die entstehende Seife die Wandungen der Bläschen eine gewisse Cohärenz erlangen. (Es ist dies ganz die gleiche Erscheinung wie bei den gewöhnlichen Seifenblasen.) Bei durchsichtigen Oelen ist dies wieder leichter zu beobachten, wie bei undurchsichtigen; bei ersteren lässt sich diese Erscheinung regelmässig noch bei einem Gehalt von nur $^1/_4$ % fetten Oels erkennen.

5. Bedient man sich zu den Versuchen der gewöhnlichen Probir- oder Reagenscylinder von etwa 15—25 *mm* lichter Weite, so bilden sich beim Abkühlen an der Oberfläche der mit fettem Oel versetzten Mineralöle deutlich erkennbare trichterförmige Vertiefungen.

Es gelatiniren nämlich beim Abkühlen die oberen und die an den Wandungen befindlichen Schichten des Oels schon stark, während die inneren Theile desselben noch flüssig bleiben. Da nun der obere Rand der Gallerte fest am Glase haften bleibt, so saugt das sich zusammenziehende Oel die mittleren Partien der Oberfläche stark nach innen, so dass trichterförmige Vertiefungen von 10 *mm* Tiefe und mehr (je nach dem Gehalt an fettem Oel, der Menge Flüssigkeit etc.) entstehen.

6. Das Gelatiniren der fettes Oel enthaltenden Mineralöle erfolgt schon bei ziemlich hohen Temperaturen.

So erstarrte beispielsweise amerikanisches Petroleum

mit 10 %	Rapsöl	bei	etwa	190° C.
« 5 «	«	«	«	170° C.
« 2 «	«	«	«	130° C.

und das oben erwähnte durchsichtige Mineralöl (B)

mit 10 %	Rapsöl	bei	etwa	150° C.
« 5 «	«	«	«	135° C.
« 2 «	«	«	«	110° C.

Diese Temperaturen lassen sich nur ganz annähernd bestimmen, da der Uebergang eines Körpers aus dem flüssigen in den gelatinösen Zustand nur ganz allmählich sich vollzieht, nicht innerhalb scharfer Grenzen, wie derjenige eines Körpers, welcher aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, und fernerhin weil auch noch verschiedene andere Umstände von Einfluss auf die Erstarrungstemperatur sind.

Aus diesem Grunde wird man wohl auch, so verlockend dies im ersten Augenblick auch erscheinen mag, schwerlich eine Methode zur quantitativen Bestimmung der fetten Oele auf die Beobachtung der Erstarrungstemperatur basiren können.

7. Die Grenzen der Nachweisbarkeit von fettem Oel in Mineralölen sind nicht für alle Mineralöle (und vielleicht auch nicht für alle fetten Oele) die gleichen, doch liess sich stets, entweder mit Natronhydrat oder mit Natrium, bei sämmtlichen mit den genannten 6 Oelen

herzustellenden Combinationen (neun an der Zahl) ein Gehalt von 2 % fetten Oels mit absoluter Sicherheit nachweisen.

In dem Mineralöl B liess sich sowohl mit Natronhydrat wie mit Natrium noch $^1/_2$ % fettes Oel unzweifelhaft, und $^1/_4$ % mit grosser Wahrscheinlichkeit nachweisen. (Bei $^1/_4$ % floss das Oel wohl noch, aber man konnte kleine Gelatine-Bröckchen deutlich unterscheiden.) In gewöhnlichem Petroleum dagegen konnte man mit Natrium nur 1 %, mit Natronhydrat nur 2 %, im Mineralöl A nur mit Natrium noch 2 % fettes Oel mit Sicherheit erkennen.

Auf Grund dieser Resultate hat man folgendes Verfahren zum Nachweis von fetten Oelen in Mineralölen einzuschlagen:

A. Vorversuch, beziehungsweise Nachweis **grösserer** Mengen von fettem Oel — etwa 10 % und mehr.

Zu etwa 5 *cc* des in einem Reagenscylinder befindlichen Oels füge man ein Stückchen Natronhydrat, erhitze die Flüssigkeit direct über der Flamme bis zum Sieden und erhalte sie etwa 1—2 Minuten darin. Sind grössere Mengen von fettem Oel vorhanden, so erkennt man dies schon an dem auftretenden, eigenthümlich brenzlichen Geruch, sicher aber an dem, in der Regel schon bei geringer Abkühlung eintretenden Erstarren der Flüssigkeit.

Da bei dem Vorhandensein von fettem Oel die Menge desselben wohl selten weniger wie etwa 10 % beträgt, so wird in den meisten Fällen hiermit die Untersuchung beendet sein, d. h. wenn durch dieselbe die Anwesenheit von fettem Oel bestimmt nachgewiesen wurde. Ergab sich jedoch ein negatives Resultat, so geht man über zu

B. Nachweis **geringerer** Mengen von fetten Oelen — bis zu 2 % herab.

Man nehme zwei mittelgrosse Bechergläser, von denen das eine sich derart in das andere schieben lässt, dass die beiden Böden etwa 1—2 *cm* von einander abstehen. Man bringt sodann in das weitere Becherglas so viel geschmolzenes Paraffin, dass, wenn man das engere Glas in das weitere setzt, das Paraffin in dem engen, zwischen den Seitenwandungen befindlichen, ringförmigen Raum etwas über der halben Höhe steht; in das innere Becherglas gibt man so viel Paraffin, dass sich die beiden Flüssigkeitsspiegel annähernd in gleicher Höhe befinden.

Man erhält auf diese Weise ein Paraffinbad, bei welchem Ueberhitzen der in den Reagenscylindern befindlichen Flüssigkeiten, dies bei einem einfachen Becherglas möglich wäre, vollkommen ver den wird, und welches zugleich ein genaues Beobachten der zu pri den Oele gestattet. Ein in das innere Becherglas eingehängtes The meter zeigt die Temperatur, welche man auf etwa 200—210° C halten hat, an.

Zwei Reagenscylinder werden mit einigen Cubikcentimetern de prüfenden Oels versehen, und in das eine einige Schnitzelchen Natr in das andere ein Stängelchen Natronhydrat gegeben, so dass letz etwa 1 *cm* hoch von dem Oel überdeckt ist.

Die beiden Reagenscylinder werden in das Paraffinbad gestellt, die Zeit notirt; man lässt dieselben 15 Minuten lang ruhig in Bade verweilen, nimmt sie dann heraus, wischt das anhängende Par ab, und stellt sie zum Abkühlen hin.

Enthält das zu untersuchende Mineralöl auch nur 2 % fettes so erstarrt in dem einen oder in dem anderen Röhrchen, in der R aber in beiden, das Oel nach erfolgter Abkühlung zu einer mehr weniger zähen Gallerte; man kann alsdann die Reagenscylinder kehren, ohne dass etwas herausläuft, und nur bei starkem Aufschl der Röhrchen lösen sich zusammenhängende Theile der gelatini Masse ab.

Ueber die Zusammensetzung und Gehaltsbestimmung des käuflichen schwefelsauren Chinins.

Von

Dr. W. Koppeschaar.

Die meisten Chemiker sind der Meinung, dass die Formel krystallisirten schwefelsauren Chinins $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 7$ ist; einige, dass dieses Salz $7^1/_2$ Molecüle Krystallwasser enthält, o mehr wissenschaftlich, dass die Formel $2[(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2SO_4] + 1$ sein muss, Dr. Hesse dagegen behauptet, dass das Molecül vollkom unverwitterten Salzes 8 aq. enthält.

Da die erste Ansicht, 7 Molecüle Krystallwasser, die meist h schende ist, werden wir in unseren folgenden Betrachtungen von die Gehalt ausgehen.

Aus dieser Zusammensetzung folgt, dass ein Muster schwefelsaures Chinin vollkommen rein ist, wenn durch directe Bestimmung gefunden wird 74,31 % Chinin, 11,23 % Schwefelsäure und 14,45 % Krystallwasser.

K ä u f l i c h e s schwefelsaures Chinin ist aber niemals rein in Folge der fabrikmässigen Bereitung. Hat man in einer Fabrik die gewünschte entfärbte, heisse Lösung der schwefelsauren Salze der Chinaalkaloide aus der verarbeiteten Rinde oder den Rinden auf irgend eine Weise erhalten, dann lässt man krystallisiren.

Wenn man die Literatur hierüber nachschlägt, findet man allgemein die Ueberzeugung, dass aus der erwähnten Lösung das schwefelsaure Chinin zuerst auskrystallisirt, da man durch Belegproben gefunden hat, dass dieses Salz am schwersten in Wasser löslich ist und eine m e h r a l s g e n ü g e n d e Menge Wasser vorhanden ist, um die schwefelsauren Salze der übrigen Chinaalkaloide in Auflösung zu halten.

Danach dürfte die erste Krystallisation, wenn sie vollkommen f r e i i s t v o n M u t t e r l a u g e, kein anderes schwefelsaures Salz enthalten als das des Chinins, da sich dieses Salz in gut entwickelten Krystallen abscheidet, welche keine Höhlen enthalten, worin Mutterlauge zurückbleibt, wie dies z. B. beim Salpeter der Fall ist.

Jeder Chininfabrikant und jeder wissenschaftliche Pharmaceut oder Chemiker weiss indessen zu gut, dass, bei Verarbeitung Cinchonidin enthaltender Rinden, die erste mit Sorgfalt abgeschiedene Portion krystallisirten Salzes auch schwefelsaures Cinchonidin enthält, trotzdem eine genügende Menge Wasser vorhanden war, um dieses Salz in Bezug auf seine bekannte Löslichkeit in Auflösung zu halten.

Gewöhnlich sind dem schwefelsauren Chinin keine schwefelsauren Salze der übrigen Chinaalkaloide beigemengt, nur bisweilen schwefelsaures Cinchonin, und wenn dies der Fall ist, kann es durch Umkrystallisiren vollkommen entfernt werden, während dies beim Cinchonidinsalz unmöglich ist.

Die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins erstreckt sich daher nur auf die Bestimmung des Wassergehalts und auf den Nachweis eines Gehaltes an Cinchonidin, wenn man wenigstens sicher ist, dass keine Verfälschung durch V e r m i s c h u n g mit schwefelsauren Salzen anderer Chinaalkaloide stattgefunden hat, wenn, mit anderen Worten, das zu untersuchende Salz aus einer allgemein als gut bekannten Fabrik stammt.

Der Wassergehalt wird immer direct durch Trocknen besti
aber der Gehalt an Cinchonidin beinahe ausschliesslich qualit
mittelst der bekannten Proben von Dr. Hesse und von Dr. Ker
und mittelst der sogenannten Aetherproben.

Von quantitativer Bestimmung des Chinins, der Subs
welche den Werth bestimmt, ist also keine Rede.

Aus diesen Betrachtungen folgt, dass es wünschenswerth ist,
Untersuchung dahin abzuändern, dass beide Alkaloide quantitativ
stimmt werden, oder, falls man sich mit der Bestimmung nur
derselben begnügen will, dass dann unstreitig das Chinin besti
werden muss. Dafür können augenblicklich drei Methoden be
werden:

1) Die Herapathitmethode.
2) Die Trennung mittelst Aethers.
3) Die optische Methode.

1) Die Herapathitmethode.

Durch dieses Verfahren wird nur das Chinin bestimmt.
gewandten Händen liefert sie sehr genaue Resultate und kann als
die Werthbestimmung des käuflichen schwefelsauren Chinins sehr
benutzt werden.

2) Die Trennung mittelst Aethers.

Bekanntlich löst sich Chinin sehr leicht, Cinchonidin aber so
wie nicht in Aether. Dies gilt jedoch nur für die einzelnen Alkal

Die Sache ändert sich ganz, wenn diese Alkaloide aus einer
sung, in der sie beide vorhanden sind, durch ein Alkali gefällt we
und der Niederschlag der lösenden Wirkung des Aethers ausgesetzt w
Dies ist in der letzten Zeit nicht allein bewiesen durch das Verfa
von Prollius, wobei Aether die Hauptsubstanz ist, sondern jeder,
sich mit Chinaprüfung beschäftigt, weiss sehr gut, dass Chinin, aus
gemischten Tartraten mittelst Aetznatrons und Aethers abgeschie
viel mehr Cinchonidin enthält, als die angewandte Menge Ae
zu lösen im Stande ist, wenn kein Chinin zugleich niedergeschlagen

Chinin scheidet sich aus einer ätherischen Lösung als eine
kommen amorphe, gummiartige Substanz ab, Cinchonidin dagegen im
in Form von Krystallen. Hat man aber eine ätherische Lösung
beiden, erhalten durch Ausschütteln mittelst Aetznatrons aus den
mischten Tartraten, zur Trockne verdampft, dann kann es bekannt

bisweilen der Fall sein, dass die Lösung, selbst bei einem ziemlich hohen Gehalt an Cinchonidin eine vollkommen amorphe, durchsichtige, gummiartige Substanz hinterlässt, in welcher selbst mit bewaffnetem Auge keine Spur von Krystallisation zu erkennen ist.

Wenn man eine reiche Succirubra-Rinde mit grossem Gehalt an Cinchonidin mittelst der zwanzigfachen (de Vrij) Menge Prollius-Flüssigkeit (88 % Aether, 8 % Alkohol und 4 % flüssiges Ammoniak) macerirt, lösen sich alle Alkaloide ohne Unterschied auf, ungeachtet z. B. die vorhandene Menge Cinchonidin allein darin nicht löslich ist, selbst nicht, wenn man versucht das Alkaloid in Status nascens durch das Lösungsmittel aufzunehmen.

Solche Fälle sind auch von anderen Alkaloiden bekannt. Cinchonin z. B. ist in Chloroform so wenig löslich, dass es angewandt werden kann, um Alkohol in Chloroform nachzuweisen. Ungeachtet dieser beinahe vollkommenen Unlöslichkeit geht Cinchonin, wie bekannt, in Lösung, wenn man z. B. eine saure Lösung der rohen Alkaloide einer Rinde mit Aetznatron und Chloroform ausschüttelt.

Die Ursache solcher Fälle muss nicht allein in dem Vorhandensein von anderen Alkaloiden gesucht werden, sondern in dem Umstand, dass bei der Abscheidung die einfachen Molecüle von verschiedenen Alkaloiden sich im Status nascens mit einander zu Molecülcomplexen zu verbinden vermögen.

Wenn auch der Charakter der Radicale und die ganze Structur der Molecüle der Chinaalkaloide noch unbekannt sind, so geht doch aus der Natur des Stickstoffatoms hervor, dass in diesen Molecülen nicht alle Affinitäten dieses Elementes gesättigt sind und sie deshalb wie ungesättigte Körper sich nicht allein mit Säuren, sondern auch mit einander verbinden können.

Zersetzt man daher z. B. die gemischten Tartrate mit einem Aetzalkali, so ist das Product nicht bloss zusammengesetzt aus einzelnen Molecülen Chinin und Cinchonidin, sondern es enthält auch eine oder vielleicht mehrere Verbindungen dieser beiden Alkaloide als wirklich existirende Molecüle, die natürlich andere Eigenschaften haben müssen als die Molecüle, welche bloss aus Chinin und aus Cinchonidin bestehen, z. B. eine andere Löslichkeit, eine andere Krystallform etc.

In der letzten Zeit ist es Wood sogar gelungen, eine Verbindung von Chinin und Chinidin in wohl ausgebildeten Krystallen darzustellen, indem sich diese Verbindung in vielen Fällen wie ein einfaches Alkaloid

verhält. Ferner haben Dr. Paul und Cownley gefunden, dass Homochinin eine Verbindung ist von Chinin und einem neuen, noch unbekannten Alkaloid, Cupreïn genannt.

Zum Schluss muss noch erwähnt werden, dass gut gereinigtes, mit Sorgfalt getrocknetes Chinoidin vollkommen glasartig, durchsichtig sein kann, während der Gehalt an krystallisirenden Alkaloiden sehr hoch sein kann. Man darf ruhig annehmen, dass in solchem Chinoidin die krystallisirenden Alkaloide mit den amorphen zu vollkommen amorphen Verbindungen vereinigt sind.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Trennung mittelst Aethers nicht zur genauen Bestimmung des Chinins benutzt werden kann.

Wohl kann sie, und selbst mit gutem Erfolge, in einer Fabrik bei der Untersuchung der Rinde benutzt werden, wenn man, immer unter denselben bestimmten Umständen arbeitend, nur die Absicht hat die Rinde in Bezug auf das daraus zu bereitende gewöhnliche, Cinchonidin enthaltende schwefelsaure Chinin zu beurtheilen, wie dies auch wirklich in vielen Fabriken der Fall ist.

Da die Trennung mittelst Aethers zur genauen Bestimmung des Chinins in dem schwefelsauren Salz nicht anzuwenden ist, werden alle Bestimmungen des Chinins in Chinarinden ungenau sein, wenn dabei dieses Verfahren zur Bestimmung des Chinins befolgt worden ist. Sehr deutlich ist dieses bemerkbar beim Analysiren von Mustern Ledgeriana, wobei dann oft kein Cinchonidin gefunden wird, obgleich diese Sorte Chinarinde das genannte Alkaloid stets enthält.

3) Die optische Methode.

Zu den hervorragendsten Eigenschaften der Chinaalkaloide gehört ihr Vermögen die Polarisationsebene zu drehen. Es ist sehr zu bedauern, dass viele Chinologen noch zu wenig von der Idee durchdrungen sind, dass keine Untersuchung auf dem Gebiete der Chinologie und keine Controle der Reinheit der einzelnen Alkaloide und ihrer Verbindungen ohne Polarisation möglich ist, da jetzt der Apparat durch Laurent bis auf einen so hohen Grad von Vollkommenheit gebracht worden ist. Diese Art der Untersuchung ist auf eine Linie zu stellen mit dem Nachweis von Elementen mittelst des Spectroskopes.

Hat man die Absicht die Bestimmung der Chinaalkaloide mittelst des Polarisationsapparates auszuführen, dann hat man nur das Mischungsverfahren anzuwenden und wo möglich eine Correctur anzubringen für

die kleine Menge von Alkaloid, welche nach der Abscheidung in freiem Zustande oder als sehr schwer lösliche Verbindung in der Mutterlauge aufgelöst geblieben ist.

Das bequemste und genaueste Verfahren wird unstreitig sein, dass man zwei Alkaloide in freiem Zustande oder in der Form eines Salzes abscheidet und mittelst des specifischen Drehungsvermögens die Quantitäten von beiden bestimmt.

Bringt die Abscheidung mit sich, dass man drei Alkaloide fällen muss, dann kann das Mischungsverfahren auch benutzt werden, da das specifische Drehungsvermögen nach bestimmten Gesetzen abhängig ist von der Natur des Lösungsmittels, dem Concentrationsgrad und der Temperatur.

Die Chinologen, welche die Wissenschaft und die Praxis in dieser Richtung einen grossen Schritt vorwärts gebracht haben, sind Oudemans und Hesse.

Oudemans hat die optische Methode genau gefunden für Mischungen von:

Chinin und Cinchonidin,
» » Chinidin,
Chinidin und Cinchonidin,
Chinin und Cinchonin,
Cinchonidin und Cinchonin,
Chinin, Chinidin und Cinchonidin,
» » » Cinchonin,
Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin,
Chinin, Cinchonidin und Cinchonin, sowie schliesslich von
Chinintartrat und Cinchonidintartrat.

Hesse hat ebenfalls durch Belegproben erwiesen, dass die optische Methode genau ist für Mischungen von:

Cinchonidin und Chininhydrat,
Chininsulfat und Chinidinsulfat,
Chinin und Chinidin,
» » Cinchonin und auch für
Cinchonidin, Chinidin und Cinchonin,

bei Anwendung von zwei verschiedenen Lösungsmitteln.

Fasst man also die Untersuchung von käuflichem schwefelsaurem Chinin in's Auge, dann hat man nach Hesse das Cinchonidin als sol-

ches und das Chinin als Hydrat aus der zu untersuchenden Probe
zuscheiden und nachher zu polarisiren; nach Oudemans die be
Alkaloide wasserfrei oder die gemischten Tartrate.

Für die Praxis soll die letzte Methode die beste sein. Man
nur eine genügende Quantität von dem Muster in einer hinreiche
Menge kochenden Wassers zu lösen und die Abscheidung der gemis
Tartrate mittelst Zufügung von Natriumtartrat hervorzurufen.
vollkommener Abkühlung werden die Krystalle auf einem Filtrum
sammelt und auf geeignete Weise mit einer möglichst kleinen M
kalten Wassers abgewaschen, an der Luft getrocknet und schlie
unter bestimmten Umständen polarisirt.

Wie bekannt sind die Tartrate von diesen zwei Alkaloiden
am schwersten löslich im Vergleich zu denen der übrigen Chinaalkal
aber nicht unlöslich, und daher wird ein kleiner Theil aufgelöst ble
Dafür ist aber eine Correctur anzubringen, die erfahrungsmässig fe
stellen ist.

Dieses Verfahren ist sehr bequem auszuführen und wenn auch
vollkommen, so doch viel besser als das durch Trennung mittelst Aet

Befolgt man dieses Verfahren bei der Untersuchung von Mu
käuflichen schwefelsauren Chinins, dann folgt aus dem beobach
Rotationsvermögen der gemischten Tartrate, dass alle mehr oder wei
Cinchonidin enthalten.

Nimmt man die Concentrationsgrade A von Oudemans*), dan
für reines Chinintartrat

$$[\alpha]_D = -215,8^0$$

und für reines Cinchonidintartrat

$$[\alpha]_D = -131,3^0.$$

Aus verschiedenen Mustern käuflichen schwefelsauren Chinins
von mir die gemischten Tartrate abgeschieden und polarisirt worde

Das specifische Drehungsvermögen lag für diese zwischen — 209
und — 203^0,78, während nur ein Muster so viel Cinchonidin entl
dass das specifische Drehungsvermögen nicht höher war als — 192

Der Betrag an Tartrat, nach Correctur für den in Auflösung
bliebenen Theil, betrug 95,77 % bis 91,84 %.

Da reines schwefelsaures Chinin mit 7 aq. theoretisch 93,5
Tartrat liefern muss, folgt hieraus, dass einige schon Krystallisat
wasser verloren hatten, während andere nicht vollkommen trocken wa

*) Siehe Oudemans' Abhandlung, Liebig's Ann. d. Chemie 182

Von 9 Mustern war die Zusammensetzung:

	Proc.	Proc.	Proc.
Schwefelsaures Chinin . .	95,11	92,20	91,30
» Cinchonidin	6,87	5,47	9,52
	101,98	97,67	100,82
	Proc.	Proc.	Proc.
Schwefelsaures Chinin . .	90,13	88,92	87,74
» Cinchonidin	9,29	10,15	12,92
	99,42	99,07	100,66
	Proc.	Proc.	Proc.
Schwefelsaures Chinin . .	87,10	84,32	72,03
» Cinchonidin	11,79	13,44	26,25
	98,89	97,76	98,28

Inwiefern kann man sich auf diese Ziffern verlassen? Wenn man i quantitativer Bestimmung von Chinaalkaloiden von Genauigkeit ·icht, dann hat dieses Wort, wie jeder Chinologe weiss, nicht die Beatung, welche man z. B. bei der Bestimmung von Silber mittelst omnatriums nach dem Verfahren von Stas oder von Kupfer durch ektrolyse nach dem Verfahren von Luckow damit verbindet, da man i der Abscheidung niemals mit ganz unlöslichen Körpern zu thun hat, zu machende Correctur niemals ganz genau bekannt ist, und man im Polarisiren leichter Fehler machen kann als beim Titriren etc.

Oudemans findet bei seinen Belegproben meistens etwas zu viel inin, obgleich solches bei einem Gehalt von 75,2 % Chinintartrat r 0,5 % beträgt, und er bei einem höheren Gehalt von 85,2 % die oretische Quantität findet.

Für die Untersuchung von Cinchonidin enthaltendem schwefelsaurem inin ist daher der wahrscheinliche Fehler beim Polarisiren sehr klein, nal da man Röhren von einem halben Meter gebrauchen kann. Die zubringende Correctur kann auch nicht von grossem Einfluss sein, da ·hr als 97 % der Tartrate wirklich gewogen wird. Das optische rfahren hat also den wahrscheinlichen Fehler zum kleinen Betrag lucirt. Wäre aus dem schwefelsauren Salz das Chinin und das Cinonidin leicht abzuscheiden, dann würde dies wieder ein Schritt vorrts sein, da bei Anwendung der Tartrate der Natur der Sache nach ı kleiner Fehler entstehen muss, auf den schon Oudemans die Auf·rksamkeit gelenkt hat: das Drehungsvermögen der Weinsäure, deren

Quantität sich mit der Zusammensetzung des Gemisches ändert. I
Fehler ist aber auch sehr gering.

Beim Polarisiren eines Gemenges von Cinchonidin und Chininh
hat Hesse nur 0,2 % des letzteren zu wenig gefunden. Fü
Praxis wird die Abscheidung und die Gewichtsbestimmung dieser
Alkaloide zu schwer sein.

Bei der Anwendung der optischen Methode nach Ouden
haben wir einen anderen Fehler entdeckt, der aber glücklicher
so klein ist, dass derselbe so gut wie keinen Einfluss auf die Sc
ziffern ausübt. Dagegen bestätigt er eine sehr wichtige Sache, w
auf manche Erscheinungen auf chinologischem Gebiete ein neues
wirft.

Einige Chinologen verschaffen sich reines schwefelsaures Chini
dieselbe Weise, wie sie z. B. für Salpeter üblich und für dieses
sehr gut ist, nämlich durch Umkrystallisiren des gewöhnlichen käufl
Salzes, aber setzen dann voraus, dass das käufliche Chininsalz ei
menge von schwefelsaurem Chinin und schwefelsaurem Cinchonidi

Diese Chinologen haben sich aber meistens bei ihrem Product
auf das äussere Aussehen der auf diese Weise erhaltenen Kry
verlassen.

Nachdem wir aus theoretischen Gründen die Unmöglichkeit
derartigen Reinigung vermuthet hatten, haben wir auf optischem
die Sicherheit erlangt, dass man auf diese Weise wohl ein Pr
erhält, welches allmählich weniger Cinchonidin enthält, aber davon
mals vollkommen frei wird.

Die Chinologen, welche nicht das Auge, mit anderen Worten
äussere Ansehen eines Chinapräparates als Kriterium zur Beurthe
der Reinheit anwenden, sondern das einzige und beste Mittel,
Polarisationsapparat, oder mit anderem Worte das specifische Dreh
vermögen, bereiten das reine schwefelsaure Chinin, indem sie von
sauren Salz $Є_{20} H_{24} N_2 Θ_2 . H_2 SΘ_4 + 7$ aq. oder von dem normalen
sauren Salz $Є_{20} H_{24} N_2 Θ_2 . H Cl + 2$ aq. ausgehen.

Diese zwei Salze sind durch Umkrystallisiren sehr leicht fre
Cinchonidin zu erhalten, wovon man sich überzeugen kann, indem
aus diesen Salzen die Tartrate darstellt und nachher polarisirt.

Abgesehen von grösserer Umständlichkeit bei der Bereitun
der Preis des Alkaloides in diesen zwei Salzen auch immer höhe
in dem gewöhnlichen normalen schwefelsauren Salz.

Dieselbe Anschauung gilt auch für die Bereitung von reinem Chinintartrat und Chininoxalat aus Lösungen, welche Cinchonidin enthalten. Man ist nicht im Stande dieses Alkaloid durch Umkrystallisiren zu entfernen, selbst nicht, wenn man immer mehr Wasser anwendet als nöthig ist, um die Cinchonidinsalze in Lösung zu halten. Die Ursache hiervon muss in der Monoacidität dieser zwei Alkaloide gesucht werden, welche sich aus diesen Thatsachen ergibt.

Demgemäss sind möglich Doppelsulfate, Doppeltartrate und Doppeloxalate aber keine Doppelhydrochlorate, Doppelnitrate oder Doppelacetate. Solche Doppelsalze sind nicht nur denkbar, aus den bekannten Thatsachen geht vielmehr hervor, dass sie wirklich bestehen, wie man dies mit Bestimmtheit weiss von den Sulfaten, Tartraten und Oxalaten des Kaliums und Natriums, aber nicht von den Nitraten, Chloriden und Acetaten dieser Metalle.

Die Ursache, warum es kein saures Sulfat des Silbers und auch keine Doppelsulfate des Silbers mit Kalium oder Natrium gibt, muss darin gesucht werden, dass das Silber in der bekannten Reihe seiner Verbindungen als ein an einander haftendes Doppelatom vorkommt und deshalb die Formel des Silberchlorids nicht $Ag\,Cl$, sondern wohl $[Ag_2]\,Cl_2$ ist, analog den Cupro- und Mercuroverbindungen.

Hat man also Chinin und Cinchonidin als Sulfate, Tartrate oder Oxalate in Lösung, dann enthält die Flüssigkeit, nach den Gesetzen von Berthollet, nicht allein das Chinin- und Cinchonidinsalz, sondern auch ein Doppelsalz von beiden. Dieses Doppelsalz muss also Eigenschaften haben, welche von denen der einfachen Salze verschieden sind.

Oudemans hat aus verschiedenen Bestimmungen gefolgert, dass das Chinintartrat aus einer wässerigen Lösung mit 1 aq. krystallisirt, und das Cinchonidintartrat mit 2 aq. Das letztere war schon früher von Hesse ebenfalls gefunden worden.

Oudemans hat zu seinen Beleganalysen abgewogene Mengen beider Salze angewandt. Werden aber die gemischten Tartrate aus einer Lösung gefällt, dann wird immer hinsichtlich der für die Polarisation abzuwägenden Quantität eine gewisse Unsicherheit bestehen, da man 1) nicht weiss, mit wie viel Wasser das Doppelsalz krystallisirt, und man 2) die Quantität desselben nicht kennt.

Aus unseren Versuchen geht hervor, dass der aus dem Doppeltartrat von Chinin und Cinchonidin bestehende Niederschlag 1 Molecül Krystallwasser enthält.

Die folgenden Bestimmungen haben uns zu dieser Zahl gefü

1. Vollkommen lufttrockene Tartrate von einem Muster käufli schwefelsauren Chinins wurden nach dem Concentrationsgrade Δ bei polarisirt. Es ergab sich:

$$[\alpha]_D = -205{,}3^0,$$

woraus durch Berechnung die Zusammensetzung folgt von:

87,6 % Chinintartrat mit 1 aq.
12,4 « Cinchonidintartrat « 2 «

Diese nämlichen Tartrate hatten 2,3 % Krystallwasser verl nachdem sie 8 Stunden in einem doppelwandigen, mit Paraffin gefü Trockenschränkchen auf 125—130^0 erhitzt worden waren.

Berechnet man die Menge Krystallwasser unter der Voraussetz dass die gemischten Tartrate wirklich Mischungen von Chinintartrat 1 aq. und Cinchonidintartrat mit 2 aq. sind, dann hätten diese Tar 2,506 % Wasser verlieren müssen.

Die gefundene Quantität ist aber geringer. Setzt man vo dass die ganze Menge Cinchonidin als Doppeltartrat mit Chinin a send ist, und dass dieses Doppelsalz mit 1 aq. krystallisirt, dann hä diese Tartrate 2,22 % Krystallwasser verlieren müssen, welche Zahl gefundenen 2,3 viel näher liegt, als 2,506.

2. Ein anderes Muster gemischter Tartrate, erhalten aus l lichem schwefelsaurem Chinin, wird auf gleiche Weise gut an der getrocknet und nachher polarisirt.

Gefunden: $[\alpha]_D = -206{,}81^0,$

woraus die Zusammensetzung folgt von:

89,4 % Chinintartrat mit 1 aq.
10,6 « Cinchonidintartrat « 2 «

Gefundener Wassergehalt = 2,21 %. Berechnete Quantität Wa wenn das Salz ein Gemenge ist von den beiden einfachen Tartr = 2,46 %. Berechnete Quantität Wasser, wenn das ganze Cinchon als Doppeltartrat anwesend ist = 2,219 %.

3. Tartrat von einem Muster schwefelsauren Cinchonidins, das schön krystallisirt war, wird auf gleiche Weise gut getrocknet und n her polarisirt.

Gefunden: $[\alpha]_D = -140{,}15^0,$

woraus die Zusammensetzung folgt von:

10,46 % Chinintartrat mit 1 aq.
89,54 « Cinchonidintartrat « 2 «

Gefundener Wassergehalt = 4,09 %. Berechnete Quantität Wasser, wenn das Salz ein Gemenge der beiden Tartrate ist = 4,374 %. Berechnete Quantität Wasser, wenn das ganze Chinin als Doppeltartrat mit 1 aq. anwesend ist = 4,18 %.

Aus diesen drei Bestimmungen geht mit ziemlich grosser Gewissheit hervor, dass die gemischten Tartrate keine Mischungen von Chinintartrat und Cinchonidintartrat sind, sondern dass eines der zwei Alkaloide, je nach der relativen Quantität, ganz oder zum grössten Theil als Chinin-Cinchonidintartrat anwesend ist, welches, ebenso wie die einfachen Tartrate, in Wasser sehr schwer löslich ist.

Da nun aus diesen Versuchen hervorgeht, dass der Wassergehalt der gefällten gemischten Tartrate geringer ist als der des Gemenges der einfachen Tartrate, welche Oudemans für seine Beleganalysen abgewogen hat, wird man eine grössere Genauigkeit erreichen, wenn man das specifische Drehungsvermögen für die wasserfreien Salze berechnet.

Darum müssen alsdann für den Concentrationsgrad A die beiden Zahlen für das specifische Drehungsvermögen geändert werden in — 220,07° und — 137,67° und die Formel für die Berechnung der Anzahl Procente wasserfreien Chinintartrates in:

$$220{,}07\,x + 137{,}67\,(100 - x) = 100\,[\alpha]_D^m.$$

Gebraucht man alsdann diese Daten, dann hat man behufs Ausführung einer Analyse nur von einem Theil der krystallisirten lufttrockenen gemischten Tartrate den Wassergehalt bei 125°—130° zu bestimmen, einen anderen Theil unter den von Oudemans angegebenen Verhältnissen aufzulösen, die Flüssigkeit zu polarisiren, den erhaltenen Werth von $[\alpha]_D$ in Bezug auf den gefundenen Wassergehalt zu vergrössern und diese Zahl in oben erwähnte Formel einzusetzen.

Der Einfluss, welchen diese kleine Verbesserung auf das Endresultat des zu bestimmenden Chinins ausübt, ist aber sehr gering, wie aus der folgenden Berechnung hervorgeht.

Von einem Muster käuflichen schwefelsauren Chinins wurden 90 % lufttrockenes Tartrat erhalten. Dieses Tartrat verlor 2,3 % Krystallwasser; die 90 % enthalten also 87,93 % wasserfreies Tartrat.

Für das wasserhaltende Tartrat wird gefunden:

$$[\alpha]_D = -205{,}3^0$$

und also für das wasserfreie Salz:

$$[\alpha]_D = -210,13^0.$$

Mit Hülfe der Formel für das Wasser enthaltende Salz:

$$215,8\,x + 131,3\,(100 - x) = 100 \times 205,3$$

findet man, dass die Wasser enthaltenden Tartrate die Zusammenset
haben:

87,6 % Chinintartrat mit 1 aq.
12,4 « Cinchonidintatrat « 2 «

so dass die 90 % erhaltene Tartrate

78,9 % Chinintartrat mit 1 aq.
11,1 « Cinchonidintartrat « 2 «

enthalten, worin:

62,66 % Chinin = 84,32 % schwefelsaures Salz,
8,52 « Cinchonidin = 11,39 « « «

Mit Hülfe der Formel für die wassserfreien Tartrate:

$$220,07\,x + 137,67\,(100 - x) = 100 \times 210,13$$

findet man durch Berechnung, dass die wasserfreien Tartrate die
sammensetzung haben:

87,9 % wasserfreies Chinintartrat,
12,1 « « Cinchonidintartrat,

so dass die 87,93 % wasserfreie Tartrate enthalten:

77,29 % wasserfreies Chinintartrat,
10,64 « « Cinchonidintartrat,

worin:

62,76 % Chinin = 84,46 % schwefelsaures Salz,
8,49 « Cinchonidin = 11,16 « « «

so dass hieraus hervorgeht, dass durch diese Verbesserung in der
liegenden Probe 0,1 % Chinin mehr und 0,03 % Cinchonidin weni
gefunden ist. Diese kleinen Quantitäten üben aber so gut wie kei
Einfluss aus auf die Schlussresultate.

Am Anfange dieser Mittheilung ist erwähnt worden, wie verschie
die Quantität Krystallwasser des normalen schwefelsauren Chinins du
verschiedene Chemiker und Chinologen gefunden worden ist. Es
wahr, dieses Salz verwittert bei gewöhnlicher Temperatur an der l
sehr rasch, aber es ist befremdend, dass man bei dem sauren schwe
sauren Salz und anderen Salzen des Chinins eine solche Meinungs
schiedenheit nicht antrifft.

Da wir nun wissen, dass die aus einem Muster käuflichen schwefelsauren Chinins erhaltenen gemischten Tartrate kein Gemenge sind von Chinintartrat mit 1 aq. und Cinchonidintartrat mit 2 aq., sondern von Chinintartrat mit 1 aq. und Chinin-Cinchonidintartrat auch mit 1 aq., so folgt hieraus, dass solches für das ursprüngliche schwefelsaure Salz auch der Fall ist, dass es also ein Gemenge ist von Chininsulfat mit x aq. und Chinin-Cinchonidinsulfat mit y aq.

Bei der Bestimmung des Wassergehalts von Chininsulfat scheint es allgemein, dass 7 aq. zu wenig ist. Der Unterschied in den Resultaten ist nicht in einer mangelhaften Bestimmung des Wassers, sondern in der Natur des Salzes zu suchen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass viele Chemiker und Chinologen, welche sich mit dieser Bestimmung beschäftigt haben, ein schwefelsaures Chinin angewandt haben, das nur durch Umkrystallisiren gereinigt, aber doch immer noch cinchonidinhaltig war.

Das Cinchonidinsulfat enthält 6 aq. Dies erniedrigt schon den Betrag an Krystallwasser, worauf bereits Flückiger aufmerksam gemacht hat. Sehr wahrscheinlich ist es aber, dass der gefundene niedrige Betrag an Krystallwasser von dem geringen Wassergehalt des Doppelsulfats herrührt, wodurch also die Verminderung doppelt so gross wird und leicht auf ungefähr 1% sinken kann.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Doppelsulfat, gleich wie das Cinchonidinsulfat, auch mit 6 aq. krystallisirt.

Ist dies der Fall, dann wird 8 aq. für schwefelsaures Chinin richtig sein, die von Hesse-Flückiger angenommene und ursprünglich auch von Robiquet angegebene Zahl. Diese Meinung ist auch die meinige.

Aus diesen Betrachtungen geht unserer Ansicht nach hervor, dass es wünschenswerth ist, bei Submissionen auf Lieferung von mehr oder weniger grossen Quantitäten von schwefelsaurem Chinin den Gehalt an Chinin oder an wasserfreiem schwefelsaurem Chinin festzusetzen, um dadurch über die Natur des Präparates Sicherheit zu erlangen und um eine ehrliche Concurrenz hervorzurufen, auf Farbe und Krystallform aber keinen zu hohen Werth zu legen.

Das Vorurtheil ist selbst so stark, dass ein chemisch reines, in grossen Krystallen krystallisirtes Präparat, welches das äussere Ansehen von schwefelsaurer Magnesia hat, gar nicht zu verkaufen ist. Dadurch sind die Chininfabrikanten z. B. beim Verarbeiten von Cuprea-Rinde gezwungen, diese mit einer anderen, viel Cinchonidin enthaltenden Rinde,

wie Succirubra oder Rinden von Ceylon zu vermischen. Das Vorur
geht selbst so weit, dass die Sorte von schwefelsaurem Chinin bisw
am meisten beliebt ist, die den grössten Umfang einnimmt.

Besser wäre es, wie es schon in Amerika der Fall ist, das s
Sulfat zu gebrauchen, welches — wenn gut bereitet — immer n
und wegen der besseren therapeutischen Wirkung, da es viel
licher ist als das normale Salz, vorzuziehen ist. Dieses Land hat
zuerst mit der Tradition gebrochen.

Zum Schlusse müssen wir ausdrücklich erklären, dass es, den
erwähnten Analysen zufolge, nicht unsere Absicht ist, zu empfe
dass man künftig reines, cinchonidinfreies, normales, schwefelsaures C
liefern, sondern dass der Chiningehalt bei Beurtheilung des Pr
maassgebend sein müsse, wenn die Preise verschiedener Muster vers
den sind, so dass es in solchen Fällen vorkommen kann, dass
scheinbar theuerste Sorte in Wirklichkeit die wohlfeilste ist. Der h
sächlichste Grund, welcher die Veröffentlichung dieser Zeilen veran
hat, ist die optische Methode zu empfehlen.

Haag, Februar 1885.

Nachweis von Chloriden bei Gegenwart von Bromiden und Jodid

Von

Dr. L. L. de Koninck,

Professor an der Universität Lüttich.

Das zur Nachweisung von Chloriden bei Gegenwart von Brom
und Jodiden meist angewandte Verfahren gründet sich auf die Da
lung des Chromylchlorids durch Einwirkung von Schwefelsäure ode
schwefelsäure (rauchender Schwefelsäure) und Chromsäure auf die Chlo

Dieses Verfahren lässt aber in mancher Hinsicht zu wünschen ü

1) Behandelt man ein Gemenge von Kaliumbichromat und e
Chlorid mit Schwefelsäure, so entspricht die Reaction nicht in
der Gleichung:

$$4\,MeCl + K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,Me_2SO_4 + 3\,H_2O + 2\,CrO_2Cl_2,$$

sondern es kommt häufig vor, dass die Reaction theilweise
ganz im Sinne der Gleichung:

*) In französischer Sprache eingesandt, übersetzt von der Redaction.

$$6\,MeCl + K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Me_2SO_4 + 7\,H_2O + 6\,Cl$$

verläuft.

2) Enthält das Gemenge Jodide, so wird das Verfahren complicirter, indem man dann zunächst das Jod durch ein vorheriges Schmelzen mit einem Ueberschuss von Kaliumbichromat auszutreiben hat.

3) Hat man es mit einem Gemenge der Silberverbindungen zu thun (was am häufigsten der Fall ist), so wird das Verfahren langwierig; man muss die Silbersalze durch Reduction mit Zink oder Cadmium*) in Zink- oder Cadmiumsalze überführen und dann diese wieder mittelst Natriumcarbonates in Natriumsalze, welche man schliesslich noch durch Abdampfen in den trockenen Zustand zu bringen hat.

Das folgende Verfahren dagegen, welches ich seit vier Jahren in dem unter meiner Leitung stehenden Laboratorium mit Erfolg anwenden lasse, ist einfach, rasch auszuführen und sicher.

Die die Chloride, Bromide und Jodide enthaltende Lösung wird, wie gewöhnlich, mit Silbernitratlösung in geringem Ueberschuss versetzt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und sorgfältig ausgewaschen, bis die letzte Spur löslichen Silbersalzes entfernt ist, d. h. bis die letzten Antheile des Waschwassers mit einer Bromkaliumlösung keine Trübung mehr liefern.

Der Silberniederschlag wird dann einige Minuten lang mit seinem 4—5 fachen Volum einer ziemlich concentrirten (10—15 procentigen) Lösung von Ammoniumsesquicarbonat in der Kälte digerirt. Die klar gewordene Flüssigkeit decantirt man durch ein kleines Filter, sammelt das Filtrat in einem Proberöhrchen und setzt zu demselben einen Tropfen Bromkaliumlösung.

Wenn die ursprüngliche Substanz ein Chlorid enthielt, so wird das erhaltene Chlorsilber wenigstens theilweise durch das Ammoniumcarbonat gelöst worden sein und durch Zusatz von Bromkalium zu dieser Lösung wird ein Niederschlag von Bromsilber entstehen. Diese Reaction ist um so empfindlicher, als die ammoniakalische Lösung in Anbetracht ihres geringen Volums so zu sagen mit Chlorsilber gesättigt ist.

Dadurch, dass man sich des Bromkaliums statt der Salpetersäure

---

*) Wegen seiner geringeren Löslichkeit in verdünnten Säuren ist das Cadmium zur Reduction von Metallsalzen in sauren Lösungen dem Zink vorzuziehen.

oder des Jodkaliums als Reagens auf Chlorsilber bedient, entgeht der Täuschung, welche sonst durch in die Lösung übergegangenen Sp von Bromsilber hervorgerufen werden könnte.

Behandelt man reines Bromkalium*) nach der beschriebenen thode, so erhält man nichtsdestoweniger auf Zusatz von Bromkaliun der schliesslich erhaltenen ammoniakalischen Lösung eine leic Trübung, aber eine Unsicherheit entsteht dadurch nicht, denn merkliche Spur von Chlor genügt, um unter den Bedingungen des suches einen deutlichen Niederschlag zu geben. Diese lei Trübung, welche ich bei allen meinen Versuchen erhalten habe, r nicht, wie man glauben könnte, von einer Verunreinigung des a wandten Bromkaliums her; dasselbe war dargestellt, wie in der An kung beschrieben und ausserdem noch mehrmals umkrystallisirt wor

Dass die Erscheinung dem Bromsilber selbst eigenthümlich ist, übrigens daraus hervor, dass

1) das gleiche Resultat erhalten wird, wenn man bei der schl lichen Fällung das Bromkalium durch andere Bromide oder s durch Bromdämpfe ersetzt,
2) als man eine und dieselbe Menge Bromsilber zwanzigmal i einander mit gleichen Mengen (10 *cc*) derselben Lösung von moniumcarbonat behandelte, in allen Filtraten auf Zusatz von Bı kalium eine gleiche Trübung erhalten wurde.

Will man die beschriebene Methode zum Nachweis des Chlors ein Gemenge anwenden, welches Jodate enthält, so muss man den berniederschlag nach dem Filtriren und Auswaschen mit schwefl Säure behandeln, welche das Silberjodat zu Jodsilber reducirt unc verhindert, dass es das Resultat beeinträchtigt.

Auch die Anwesenheit von Cyan macht eine Complication des fahrens nothwendig. Der Silberniederschlag muss zunächst bis zur ligen Zersetzung des Cyansilbers erhitzt werden. Reducirt man

*) Das zu den Versuchen angewandte Bromkalium wurde durch Sätt von Bromwasserstoffsäure mit reinem, insbesondere chlorfreiem Kaliumbicarb bereitet. Die Bromwasserstoffsäure war dargestellt worden durch Zersetzung Bromsilber mit Schwefelwasserstoff, welcher aus Schwefeleisen und Schwefels entwickelt worden war. Das Bromsilber endlich war frei von Chlorsilber er ten worden, indem man eine Mischung von Bromkalium- und Ammoniumca natlösung mit einer zur völligen Ausfällung des Broms unzureichenden M von Silbernitratlösung versetzte.

Rückstand mit Zink oder Cadmium und verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung, welche nur noch Chlor, Brom und Jod enthält und welche man neuerdings mit Silbernitratlösung fällt.

Die Gegenwart von Schwefelverbindungen hindert die Anwendung der Methode nicht.

Universität Lüttich, Januar 1885.

Ueber die Bestimmung des sauren weinsauren Kaliums in den Rohweinsteinen und der Weinhefe.

Von

F. Klein.

Die in der Fabrikation der Weinsäure, des gereinigten Weinsteins und verschiedenen anderen chemischen Industriezweigen Verwendung findenden Abfallproducte der Weinbereitung, der Rohweinstein und die Weinhefe, bestehen bekanntlich im grossen Ganzen aus saurem weinsaurem Kalium, weinsaurem Calcium und verschiedenen sauer reagirenden Körpern, denen organische und anorganische neutrale Salze, Hefetheile und Farbstoffe in stärkerem oder schwächerem Grade beigemengt sind.

Sie bilden wichtige Handelsartikel, in denen bedeutende Summen umgesetzt werden, und zerfallen nach dem relativen Gehalte an wesentlichen Bestandtheilen in solche, die reich an Calciumtartrat und arm an Kaliumbitartrat und in solche, die reich an Bitartrat und arm an Calciumtartrat sind. Jene werden hauptsächlich von der Weinsäurefabrikation, diese von allen anderen Industriezweigen consumirt, bei welchen der Schwerpunkt auf dem Gehalte an Kaliumbitartrat liegt; es sind dies die Weinsteinraffinerien, die Brechweinstein- und Seignettesalzfabriken, die Färbereien und etwelche Theile der Metallwaarenbranche.

Fast alle Umsätze in den weinsäurehaltigen Rohstoffen geschehen auf Basis einer gewissen Gehaltsgarantie. Je nach der Provenienz oder je nach dem Zwecke, zu welchem die Waare verbraucht werden soll, wird der Gehalt an werthvollen Bestandtheilen nach verschiedenen Methoden festgestellt. Es sind dies:

die Titriranalyse,
die Pfannenanalyse (methode à la casserole),
die Gesammtweinsäure- oder Totalsäureanalyse,
die Analyse des effectiven Weinsteins oder die Bitartratanalyse.

Die erste dieser Methoden, die Titriranalyse, ist allerorten noch Weinsteinhandel im Gebrauche, vorherrschend in Deutschland, Oe reich, Toscana und Spanien. Die zweite, die Pfannenanalyse, f Anwendung bei den Transactionen für französische Rechnung, sei Frankreich, Italien oder Spanien. Die dritte und vierte, die Totals und die Bitartrat-Analyse haben ihren Sitz in Sicilien. Alles dieser Insel aus exportirte Rohmaterial wird danach verkauft. In italienischen Hauptcentren des Weinstein- und Weinhefen-Han in Messina, Palermo und Neapel wird übrigens nach Wahl des Kä nach dieser ganzen Musterkarte von Gehaltsbestimmungsarten a boten, alles auf Basis eines gewissen Gehaltes, unter Zugrundele verschiedener Preiseinheiten je nach der Dosirungsart.

Ich werde nun im Folgenden diese verschiedenen Methoden Gehaltsermittelung in Beziehung auf das chemische Arbeiten un technisch-commercielle Brauchbarkeit einer Einzelbetrachtung unterzi bemerke aber im Voraus, dass keine derselben, einzeln für sich wandt, genügt, um dem technischen Chemiker ein klares Bild de sammensetzung eines weinsäurehaltigen Rohmateriales zu geben; dazu die Combination von dreien derselben nothwendig.

Ich wende mich zur Besprechung der

Titriranalyse.

Ueber die Ausführung derselben wird wohl nichts zu erwähnen über den praktischen Werth derselben liegen aber mannigfache denken vor.

Bekanntlich sind in allen weinsäurehaltigen Rohmaterialien noch a weitige sauer reagirende Substanzen vorhanden. Da bei der Titri lyse die Gesammtheit dieser sauren Körper gemessen und als Weir in Rechnung gebracht wird, so ist klar, dass diese Methode den G an saurem weinsaurem Kalium immer zu hoch erscheinen lässt. immer gegenwärtige weinsaure Kalk findet dagegen keine Berück tigung.

Für sich angewandt, ist diese Bestimmungsart nicht nur völlig w los, da sie weder beim Einkaufe noch bei der technischen Verarbe die beabsichtigten Aufklärungen liefert; sie ist ausserdem nicht fährlich, da auf Basis derselben mehrere raffinirte Betrugsarten ge det worden sind, so die Fälschung der Weinsteine mit sauren schw sauren Alkalien und mit saurem oxalsaurem Kalium.

Es kann ihr nur ein Werth zugesprochen werden, wenn sie im Vereine mit der Totalsäure- und der Bitartrat-Analyse dazu gebraucht wird, den Gehalt an scheinbarem Weinsteine festzustellen.

Werthvoller, wenigstens vom praktischen Standpunkte des Weinsteinraffineurs aus, erscheint die zweite der Methoden,

die Pfannenanalyse

nach französischem Systeme, la methode à la casserole des Professor Röhrig in Bordeaux.

Sie bezweckt einfach den Fabrikanten von raffinirtem Weinsteine über das Rendement aufzuklären, welches aus einem vorliegenden Materiale zu erwarten ist.

Eine derartige Bestimmungsart, sei sie auch vom theoretischen Standpunkte aus als nicht sehr exact zu erachten, hat oftmals werthvolle Eigenschaften für den Fabrikanten, der sich an sie gewöhnt hat und sie mit Fleiss und Sachkenntniss auszuführen pflegt.

Das System selbst ist mir praktisch unbekannt; ich gebe, was ich darüber habe in Erfahrung bringen können:

50 *g* des grob gemahlenen Weinsteins werden 10 Minuten lang mit 1 *l* Wasser gekocht, die Lösung dann sofort abgeschüttet (wobei alle unlöslichen Körper am Boden zurückbleiben) und darauf 12 Stunden bei normaler Temperatur der Krystallisation überlassen. Darauf wäscht man die Krystalle mit kaltem Wasser aus, schüttet das Waschwasser behutsam ab und lässt trocknen. Die vorgefundene Anzahl Gramme, multiplicirt mit 2, zuzüglich 10 Grade, die man als im Waschwasser verloren rechnet, geben den Gradgehalt der Waare nach französischem System, so benannt, weil alle französischen Käufer bloss auf diese Analyse hin kaufen.

Die dritte der Methoden,

die Gesammtweinsäure- oder Totalsäure-Analyse

findet hauptsächlich Anwendung bei der Gehaltsbestimmung der an Weinstein armen, an Calciumtartrat reichen Rohweinsteine und Weinhefen, der sogenannten Weinsäureweinhefen, wie solche in der Weinsäurefabrikation verbraucht werden.

Sie bezweckt dem Weinsäurefabrikanten ein Bild über die aus einem vorliegenden Rohstoffe zu erwartende Ausbeute an Weinsäure zu geben.

In Verbindung mit der Titriranalyse und der Bitartratanalyse dient

sie, um das untersuchte Material in seine näheren Bestandtheile zu
gliedern.

Diese Bestimmungsart wird auf verschiedene Weisen ausgefüh
Nach den Methoden von A. Scheurer-Kestner und Fr. Do
Scribani wird der Weinstein oder die Weinhefe mit Salzsäure b
delt, filtrirt, durch kaustisches Natron neutralisirt und durch Chl
cium gefällt; der Niederschlag wird gewaschen, verbrannt und ti

Nach einer anderen Methode wird das Rohmaterial mit Kal
carbonat ausgekocht und das neutralisirte Filtrat mit Chlorcalcium zer

Diese Verfahrungsweisen laufen darauf hinaus, die im Rohmat
vorhandene Weinsäure an Calcium zu binden und aus dem nied
schlagenen Calciumtartrat die vorhandene Gesammtweinsäure zu berecl

L. Weigert, G. Kämmer und Andere haben ein Verfa
beschrieben, nach welchem ein weinsäurehaltiges Rohmaterial d
Kaliumcarbonat zersetzt, das gebildete neutrale Kaliumtartrat durch E
säure in Kaliumbitartrat übergeführt und letzteres durch Alkohol a
schieden wird.

Warington endlich, und nach ihm B. J. Grosjean, haben
Methode ausgearbeitet, die sogenannte Oxalsäuremethode, deren Gr
züge folgende sind:

Neutralisiren des Rohweinsteines oder der Weinhefe, Zerlegen
vorhandenen Kalksalze durch Kaliumoxalat, Fällen von Bitartrat
dem gebildeten neutralen Kaliumtartrat durch überschüssige Citronens

Diese letzteren Arten bezwecken also die Fixirung und Bestimn
der vorhandenen Gesammtweinsäure in Gestalt des wohlcharakterisi
Kaliumbitartrates.

Seit längerer Zeit pflege ich das Verfahren von Warington
Bestimmung der Totalsäure in den Rohweinsteinen und Weinhefen
benutzen und verfahre dabei folgendermaassen:

Von dem zu untersuchenden Objecte wird so viel abgewogen,
circa 1,8—2,2 *g* saures weinsaures Kalium vorhanden sind. Es wird g
neutralisirt (titrirt), mit 3 *g* Kaliumoxalat versetzt, auf dem Wa
bade $^1/_2$ Stunde erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt und ausgewasc
Filtrat und Waschwasser werden bis auf circa 40 *cc* eingedampft, 1
dem Erkalten mit 5 *g* Chlorkalium und 3 *cc* einer fünfzigprocent
Lösung von Citronensäure vermischt und entweder 15 Minuten
stark gerührt oder über Nacht stehen lassen. Es wird abfiltrirt
mit einer zehnprocentigen Chlorkaliumlösung, die vorher bei gew

licher Temperatur mit reinem Weinstein gesättigt worden war, so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrates auf einem breiten Streifen Lackmuspapier dieselbe Röthung hervorbringt, wie ein Tropfen der Auswaschflüssigkeit selbst. Darauf wird der Niederschlag sammt Filter vom Trichter genommen, in die Schale gebracht und mit Halbnormal-Kali- oder -Natronlauge titrirt.

Die Resultate fallen zufriedenstellend aus, wenigstens bin ich in der Lage, während eines längeren Zeitraumes in der Praxis keine Unzuträglichkeiten bemerkt zu haben.

Oefteres Anstellen von Controlbestimmungen mit chemisch reiner Weinsäure und mit Weinstein erwiesen stets die richtige Grundlage dieser Methode.

Beiläufig sei bemerkt, dass die Resultate nach der Rührmethode etwas schärfer auszufallen pflegen, wie diejenigen nach der Methode des Stehenlassens.

Ich führe hier folgende Controlbestimmung auf:

Es wurden 2,1780 *g* reinen umkrystallisirten Weinsteins abgewogen. Die Titration mit Halbnormal-Kalilauge, deren Titer auf chemisch reine Weinsäure, unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator, gestellt war, ergab einen Gehalt von 99,87 % saurem weinsaurem Kalium.

Die nach obigem Schema ausgeführte Analyse nach Warington ergab (nach 12stündigem Stehen) einen Gehalt von 99,65 % Kaliumbitartrat.

Die letzte der Untersuchungsarten,

die Analyse des effectiven Weinsteins,
die Bitartratanalyse,

bezweckt die Feststellung des Gehaltes an wirklichem reinem saurem weinsaurem Kalium.

Sie ist von ausserordentlicher Wichtigkeit für den Producenten von weinsäurehaltigem Rohmaterial, welcher sein Product danach classificiren muss; denn von 2 Waarenposten, die gleichen Gehalt an Totalsäure zeigen, erzielt immer derjenige einen höheren Preis, welcher im Verhältnisse zu einer gewissen Menge von Kaliumbitartrat nur wenig Calciumtartrat enthält. Dies gilt namentlich von den Weinhefen; solche von überwiegendem Gehalte an Calciumtartrat bilden die Classe der sogenannten Weinsäureweinhefen und werden nach der Totalsäureanalyse verkauft; solche dagegen mit vorwiegendem Gehalte an Kaliumbitartrat

zählen zu den Bitartrathefen und werden nach der Bitartrata
verkauft.

Von gleicher Tragweite ist diese Methode auch für alle diej
Fabrikationszweige, bei welchen der Gehalt an wirklichem Kaliun
trat die Hauptrolle spielt, denn sie ergibt direct den wirklichen (
an diesem wesentlichen Bestandtheile und liefert unter Zuziehun
Titrir- und Totalsäure-Analyse ein richtiges Bild der Zusammens
nach allen gewünschten Richtungen hin.

Zur Ausführung dieser Bestimmung des effectiven Weinsteins
es mir nun an einem befriedigenden, exacte Resultate liefernder
fahren.

Ich machte daher den Versuch die von Warington gefu
Unlöslichkeit des Kaliumbitartrates in einer Chlorkaliumlösung f
Abscheidung und Auswaschung des aus irgend einem Rohmateriale
Auskochung ausgezogenen Kaliumbitartrates zu verwerthen.

Ich suchte ein indifferentes Abscheidungsmittel, welches von kei
umsetzenden Einflüssen auf die in der Mutterlauge des auskrystalli
Bitartrates vorhandenen anderweitigen sauren Bestandtheile sein w
und ich bin, wie folgende Belege zeigen werden, in meinen Erwart
nicht getäuscht worden.

Zur Begründung der Methode vollführte ich folgende

Normalbestimmungen.

Es wurden von dem oben erwähnten reinen Weinsteine, mit
Gehalte von 99,87 % Kaliumbitartrat, 1,9690 *g* abgewogen u
heissem destillirtem Wasser gelöst; zu der auf 40 *cc* eingedan
Lösung wurden 5 *g* Chlorkalium zugegeben, kurze Zeit gerührt und
Nacht stehen lassen.

Andern Morgens wurde der Niederschlag auf ein Filter geb
welches vorher mit der Auswaschflüssigkeit benetzt worden war.
Auswaschflüssigkeit bereite ich folgendermaassen. In einen $^1/_4$-
kolben kommen circa 5 *g* fein gepulverter reiner Weinstein und 2
destillirtes Wasser; nach einigem Schütteln werden 25 *g* Chlork
eingeschüttet und der $^1/_4$-Literkolben bis zur Marke mit destill
Wasser vollgefüllt; nach mehrstündigem Stehen unter öfterem D
einanderschütteln ist die Lösung fertig und kann abfiltrirt werden

Der auf dem Filter befindliche Niederschlag von Kaliumbit
wurde mit 15 *cc* dieser Auswaschflüssigkeit ausgewaschen, mits

dem Filter in die Schale gebracht, mit destillirtem Wasser erhitzt und mit Halbnormalkalilauge titrirt. Als Indicator dient eine Lösung von Phenolphtaleïn.

Die Titration ergab 99,60 % Kaliumbitartrat, anstatt 99,87 %.

Ferner wurden abgewogen: a) 2,1285 *g* und b) 2,0915 *g* desselben Weinsteines und gleich wie oben angegeben verfahren, mit dem einzigen Unterschiede, dass die mit Chlorkalium versetzte Masse nicht 12 Stunden stehen blieb, sondern gleich nach dem Vermengen 15 Minuten lang heftig mit einem Glasstabe gerührt wurde.

Die Titration ergab bei a) 99,80 %
bei b) 99,84 % Kaliumbitartrat statt 99,87 %.

Es erscheint hier nun die merkwürdige Thatsache, dass die Ergebnisse, wenn gleich nach dem Zugeben von Chlorkalium 15 Minuten heftig gerührt und sofort filtrirt wurde, höher ausfallen, als bei dem Filtriren nach 12stündigem Stehen ohne längeres Rühren.

Zu einem ähnlichen Resultate gelangte G. Kämmer in seiner Arbeit über die Bestimmung der Weinsäure im Rohweinstein, Hefe etc. (siehe Chemiker-Zeitung Nr. 14, Jahrgang 1885).

Aus diesen Versuchen erweist sich die Thatsache, dass diese Methode für den praktischen Gebrauch wenigstens hinlänglich brauchbare Zahlen liefert. Immerhin wurde aber mit reinem Material experimentirt.

Es war deshalb des Ferneren zu untersuchen, ob und welchen Einfluss auf das Resultat der Analyse das Vorhandensein von anderen Salzen ausüben würde.

Ich mischte

1,875 *g* des oben untersuchten Weinsteines mit
0,625 *g* reinem weinsaurem Calcium (25 %)

und einer dem Quantum des Calciumtartrates äquivalenten Menge von saurem phosphorsaurem Kalium. Ich kochte aus, dampfte das Filtrat ein etc. und verfuhr genau wie oben nach der Methode des Stehenlassens, nur gebrauchte ich zum Auswaschen nicht eine 10procentige, sondern eine 5procentige Chlorkaliumlösung (dieser Versuch gehört einer älteren Reihe von Proben an).

Die Titration ergab 99,52 % Kaliumbitartrat.

Das Vorhandensein von 25 % Calciumtartrat und dessen äquivalenter Menge von saurem phosphorsaurem Kalium bildet demnach kein Hinderniss für die Anwendung dieses Verfahrens.

Um nun die letzten Zweifel an der Brauchbarkeit der Method
heben, verfuhr ich folgendermaassen:

Es wurden 5,589 *g* einer Weinhefe vom Gehalte von

34,04 % an effectivem Weinstein
6,27 % an krystallisirtem weinsaurem Calcium und
1,77 % an nominellem Weinstein

lege artis mit Wasser erschöpft, das Filtrat auf 40 *cc* eingeengt,
5 *g* Chlorkalium versetzt und 15 Minuten lang heftig gerührt.
Mutterlauge wurde von dem niedergeschlagenen Weinsteine durch
tration völlig getrennt und alsdann mit 2,178 *g* des 99,87 procent
Weinsteines vermischt, etwas verdünnt, gekocht, auf 40 *cc* eingeda
und 12 Stunden der Ruhe überlassen. Nach dem Auswaschen
10 procentiger Chlorkaliumlösung wurde durch Titriren gefunden:

99,76 % Kaliumbitartrat.

Damit glaube ich die Richtigkeit und Verwendbarkeit des Cl
kalium-Verfahrens zur technischen Ermittelung des Gehaltes an effecti
Kaliumbitartrat in den weinsäurehaltigen Rohstoffen erwiesen zu ha

Bezüglich der Ausführung der Analyse der Rohproducte bem
ich Folgendes:

Ich nehme so viel des zu untersuchenden Materiales, dass d
circa 1,8 — 2,2 *g* Kaliumbitartrat enthalten sind; eine Titration
darüber Aufschluss. Das Abgewogene wird mit einer hinreiche
Menge destillirten Wassers ausgekocht, nach dem Absitzenlassen
Satzes (3 Minuten genügen meistens) durch ein genetztes Filter de
tirt und diese Operation 5 mal ausgeführt. Schliesslich wird der
mit heissem Wasser auf das Filter gespült und völlig mit kochen
Wasser ausgewaschen — bis weder ein Tropfen des Ablaufenden,
der freie Rand des Filters Lackmuspapier röthet. Im Uebrigen
wie oben angegeben weiter gearbeitet.

Zum Schlusse komme ich zur Darlegung des Systemes der
gliederung der weinsäurehaltigen Rohstoffe in die näheren wesentli
Bestandtheile mit Zuhülfenahme der 3 eben vorgeführten Bestimmu
methoden.

Die Titrationsergebnisse aller drei

a) der Titriranalyse,
b) der Gesammtweinsäureanalyse,
c) der Bitartratanalyse,

werden in Weinsteinprocenten ausgedrückt.

Wird von dem Ergebnisse der Titriranalyse a) dasjenige der Bitartratanalyse c) abgezogen, so erhält man die Zahl des nominellen (scheinbaren) Weinsteins, d. h. die Summe aller anderweitigen sauren Körper in Weinsteinprocenten ausgedrückt.

Wird von dem Ergebnisse der Gesammtweinsäureanalyse b) dasjenige der Bitartratanalyse c) abgezogen, so resultirt die Zahl der vorhandenen Procente an trockenem weinsaurem Calcium, da Weinstein und weinsaurer Kalk das gleiche Moleculargewicht besitzen. Daraus lässt sich auf bekannte Weise das krystallisirte weinsaure Calcium berechnen.

Beispiele: Eine italienische Weinhefe hatte ergeben:

a) nach der Titriranalyse 35,20 % Weinstein
b) nach der Totalweinsäureanalyse 36,08 % «
c) nach der Bitartratanalyse 29,60 % «

daraus berechnet sich

a—c (35,20—29,60) nomineller Weinstein . . . . 5,60 %
b—c (36,08—29,60) wasserfreier weinsaurer Kalk 6,48
entsprechend krystallisirtem weinsaurem Kalke . 8,96 %
c effectiver Weinstein . . . . 29,60 %

Eine ungarische Hefe zeigte:

a) nach der Titriranalyse . . . 32,73 % Weinstein
b) nach der Totalweinsäureanalyse 25,86 % «
c) nach der Bitartratanalyse . . 23,73 % «

daraus wird berechnet:

a—c (32,73—23,73) nomineller Weinstein . . . . 9,00 %
b—c (25,86—23,73) wasserfreier weinsaurer Kalk 2,13
entsprechend krystallisirtem weinsaurem Kalk . 2,94 %
c effectiver Weinstein . . . . 23,73 %

Ich lasse hier noch einige Analysen von Rohweinsteinen und Weinhefen folgen:

	nomineller Weinstein	weinsaures Calcium	effectiver Weinstein
1. Rohweinsteine:			
Moselweinstein (Tresterweinstein) . .	1,46 %	6,80 %	84,55 %
Moselweinstein (Tresterschlamm) . .	2,00 «	— «	81,90 «
Rheinischer Tresterweinstein	3,13 «	13,91 «	64,74 «
Canarischer Weinstein	1,79 «	43,36 «	17,08 «

2. Weinhefen:

Sicilianische Weinhefe	6,60 %	10,03 %	27,(
« «	5,39 «	9,35 «	36,:
Toscanische Weinhefe	6,67 «	9,39 «	27,(
« «	5,53 «	12,52 «	24,'
Ungarische «	7,61 «	2,24 «	25,(

Nieder-Ingelheim, 3. Mai 1885.

Notiz zur Kjeldahl'schen Stickstoff-Bestimmungs-Method

Von

Dr. Th. Pfeiffer und **F. Lehmann.**

Die Kjeldahl'sche Methode zur Bestimmung des Sticksto organischen Körpern, welche so rasch allgemein Eingang gefunder ist auch an hiesiger Versuchsstation eingeführt. Dieselbe hat sich hier namentlich insofern bewährt, als damit sicherlich recht bedeu Kostenersparnisse dem hergebrachten Verfahren von Will-Var trapp gegenüber verknüpft sind.

Was die Einzelheiten betrifft, so haben wir die von Hefl Hollrung und Morgen*) mitgetheilten Vorschriften und Appara adoptirt. Für den vorliegenden Zweck kommt es dabei auf Folg an: Zur Oxydation wird die Substanz mit 20 *cc* Schwefelsäure (Mischung von 200 *cc* englischer Schwefelsäure und 50 *cc* rauch Schwefelsäure) unter Zusatz von etwas Phosphorsäureanhydrid er Die vor der Destillation zugesetzte Natronlauge enthält im Liter 5 Na ΘH. Von dieser Lösung verlangt das Oxydationsgemisch zur tralisation circa 75 *cc* und werden daher um den nöthigen Uebers zu haben stets 100 *cc* verwandt. Zur Vermeidung des Stossens we einige Zinkspäne der Flüssigkeit zugesetzt. Der Destillationsk wird (genau nach den Angaben von Morgen) mit dem Kühler d ein gebogenes böhmisches Glasrohr verbunden.

In dieser Weise erzielten wir zunächst recht günstige Resul indem die Analysen sowohl unter einander als auch mit der W

*) Chemiker-Zeitung 1884 (VIII) p. 432, — diese Zeitschr. **23**, 553.

**) Die Benutzung von einzelnen, auf einem Stativ befestigten Kü bei der Destillation macht den Apparat unserer Ansicht nach handlicher.

Varrentrapp'schen Methode befriedigend übereinstimmten. Desto auffälliger war es uns, als wir plötzlich bei der Destillation von Ammoniumsulfat unter Zusatz von 100 *cc* obiger Natronlauge und etwas Zink ein volles Procent Stickstoff mehr fanden als theoretisch überhaupt möglich war. Aus leicht erklärlichen Gründen richteten wir unser Augenmerk zuvörderst auf die verwandten Reagentien, insofern als Natriumhydroxyd und Zink sehr wohl kleine Mengen Stickstoffverbindungen enthalten konnten. Die qualitative Prüfung, ebenso wie nachfolgende Versuche, erwiesen jedoch diesen Verdacht als unbegründet. Dabei erhielten wir stets bei der blinden Destillation von Natronlauge, die wir uns schliesslich aus reinstem Natriumhydroxyd herstellten, mit etwas Zink ein mehr oder weniger alkalisches Destillat. Es ging dies bisweilen so weit, dass die vorgelegte Schwefelsäure bei der Titration 1 *cc* Barytwasser (entsprechend 3 *mg* Stickstoff) weniger verbrauchte als ihr ursprünglicher Titer verlangte.*) Durch Einschaltung eines einfachen »Sicherheitsrohres« (cfr. weiter unten) liess sich dieser Fehler völlig oder doch fast ganz eliminiren, so dass an Bildung von Ammoniak nicht mehr gedacht werden konnte. Hiernach musste es uns vielmehr zur Gewissheit werden, dass bei der Destillation von Natronlauge mit Zink kleine Mengen Alkali mit übergerissen und dann eventuell auf Rechnung des Ammoniaks gestellt werden. Es konnte sich nur noch fragen, ob die Kjeldahl'sche Methode von dieser Fehlerquelle unter Umständen so stark berührt wird, dass sie zu unbrauchbaren Resultaten führen muss, respective ob sich nicht neue Vorsichtsmaassregeln zur Beseitigung dieses Missstandes verwenden lassen.

Mit Bezug hierauf wollen wir zuvor betonen, dass die Destillation bei der Kjeldahl'schen Methode unter weit günstigeren Verhältnissen verläuft, als es diejenigen sind, welche wir bisher besprochen haben. Dieser Umstand liefert auch die Erklärung, weshalb die beobachtete Erscheinung bislang unbemerkt geblieben ist.

Sehr bald zeigte es sich uns nämlich, dass der fragliche Fehler lediglich durch die Wasserstoffentwickelung hervorgerufen wird, und dass die Grösse desselben daher auch mit der Intensität der letzteren zunimmt. Diese wird aber ihrerseits wesentlich von der Concentration der

*) In einem Fall, bei Verwendung von concentrirter Kalilauge, betrug die Differenz sogar 2 *cc* Barytwasser.

Lauge beeinflusst, während die Menge des Zinks weniger in Bet kommt. Den experimentellen Beweis für das Gesagte lieferten un gende Versuche.

a. Die Destillation *) von reiner Natronlauge (100 *cc* Natronlau + 50 *cc* Wasser) ohne Zinkzusatz liess den Titer der vorgel Schwefelsäure in vier Versuchen genau wiederfinden. 45 *cc* Sch säure verbrauchten 40,2; 40,2; 40,3; 40,25 *cc* Barytwasser statt 40,

b. Unter denselben Concentrationsverhältnissen (100 : 50) mit Zinkzusatz wurde die Schwefelsäure schon durch 39,4; 39,3; 39,45 *cc* Barytwasser neutralisirt. Der hierdurch bedingte Fehler 2,5 *mg* Stickstoff entsprechen. ***)

c. Bei der Destillation von schwächeren Laugen, in den schiedensten Mischungsverhältnissen, unter Zusatz von Zink wa Uebergehen von Natronlauge durch die alkalische Reaction des Des zwar deutlich nachweisbar, die durch Titration bestimmten M waren aber meist sehr gering (entsprechend 0,1—0,3 *cc* Barytwa einigemal wurde der Titer sogar genau wiedergefunden. Der F erlitt auch durchaus keine gleichmässige Steigerung; während 1 Natronlauge + 125 *cc* Wasser eine Differenz von 0,45 und 0, Barytwasser dem ursprünglichen Titer gegenüber bewirkten, stie dem unter b. mitgetheilten Falle diese Zahl im Mittel auf 0,85 c

Es liegt auf der Hand, dass diese Verschiedenheiten durch stärkere oder schwächere Entwickelung von Wasserstoff bedingt Ein Versuch die Menge des gebildeten Wasserstoffs volumetrisch z stimmen zeigte, dass bei halbstündigem, gleichmässigem Kochen in einen Falle (Concentration 50 *cc* Natronlauge : 150 *cc* Wasser) Wasserstoff, in dem anderen (Concentration 150 *cc* Natronlauge : Wasser) 200—300 *cc* Wasserstoff in die Vorlage übertraten. Je dem man mit einer stärkeren oder schwächeren Lauge arbeitet nachdem man die Destillation und hiermit die Concentration der steigert, werden verschiedene Mengen Alkali mit übergerissen, so

---

*) Die Destillationen erstreckten sich stets gleichmässig auf eine Stunde.

**) Concentration stets 1 : 2.

***) 15 *cc* H_2SO_4 = 40,25 *cc* $Ba(OH)_2$ = 0,119890 *g* N. $Ba(OH)_2$ = 0,00298 *g* N.

dass unter gewissen Verhältnissen die beobachtete Erscheinung verschwindend klein ist.

Unter solch günstigen Bedingungen verläuft aber, wie bereits erwähnt, die Destillation bei der Kjeldahl'schen Methode. Zu der Oxydationsflüssigkeit wird Natronlauge nur in verhältnissmässig geringem Ueberschuss gesetzt, die Concentration wird bei halbstündigem Kochen auch nicht übermässig gesteigert und der fragliche Fehler bleibt daher in der Regel ohne Belang. Bei blinden Destillationen von 20 *cc* Schwefelsäure mit 100 *cc* Natronlauge und etwas Zink, also unter Verhältnissen, wie man sie etwa bei den wirklichen Stickstoffbestimmungen innehält, haben wir aber immer eine, wenn auch wechselnd starke alkalische Reaction des Destillats beobachtet, indem die vorgelegte Schwefelsäure nicht 40,25 *cc*, sondern nur 40,15; 40,00; 40,05; 39,85; 40,15; 39,95; 40,0; 40,1 etc. *cc* Barytwasser zur Neutralisation verbrauchte.

Zur weiteren Controle wurde je 1 *g* Zucker (nach Will-Varrentrapp auf Reinheit geprüft) mit 20 *cc* Schwefelsäure oxydirt und unter Zusatz von 100 *cc* Natronlauge und Zink der Destillation unterworfen. Die Titration der vorgelegten Schwefelsäure ergab 39,7; 39,8; 40,0; 39,8 *cc* Barytwasser, also 0,25 bis 0,55 *cc* zu wenig. Die bedeutende Steigerung des Fehlers lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass bei der Oxydation des Zuckers, die ein dreistündiges starkes Kochen verlangte, grössere Mengen Schwefelsäure verdampft waren, und dass daher der Gehalt der Destillationsflüssigkeit an freiem Alkali bedeutend erhöht war.

Wir haben dargethan, dass der Kjeldahl'schen Methode aus der Wasserstoffentwickelung in Folge Zusatzes von Zink zu der Destillationsflüssigkeit eine Gefahr erwächst, welche unter Umständen nicht unerheblich werden kann. In der Regel wird sich die Differenz allerdings innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen halten. Von der Mittheilung unserer Beobachtung glauben wir aber um so weniger Abstand nehmen zu dürfen, weil sich auch dieser geringe Uebelstand leicht beseitigen lässt.

In dieser Beziehung ergibt sich zunächst aus dem Gesagten von selbst, dass man einen grösseren Ueberschuss von Natronlauge vermeiden und den Zusatz von Zink möglichst beschränken muss. Um aber auf alle Fälle ganz sicher zu gehen, empfehlen wir zur Entlastung des

Fig. 63.



Wasserstoffgases von mitgeriss
Alkali zwischen Destillations
und Kühler ein »Sicherheits
von der in Fig. 63 veranscha
ten Construction einzuschalten.
in eine nicht zu enge*) Röhre
gezogene untere Theil von A
von einem kleinen Platincon
überdeckt. Ueber diesem be
sich eine Schicht von Glasp
Durch einen zweiten Gummist
steht dieser einfache kleine Ap
mit dem gewöhnlichen Destilla
rohr B in Verbindung. Der
durch bewirkte Einfluss auf
Uebergehen von Alkali ergibt
aus folgender Tabelle.

Titer der Schwefelsäure = 40,25 *cc* $Ba(OH)_2$

Zusammensetzung der Destillationsflüssigkeit	Verbrauch von $Ba(OH)_2$ ohne Anwendung des obigen Sicherheitsrohres *cc*	Verbrauch von $Ba(OH)_2$ mit Anwendung des obigen Sicherheitsrohres *cc*
100 *cc* $NaOH$ + 50 *cc* H_2O + Zink	39,4; 39,3; 39,4; 39,45	40,25; 40,25; 4 40,25
Concentrirte KOH (1:1) + Zink	38,5	40,15; 40,25
1 *g* Zucker oxydirt + 100 *cc* $NaOH$ + Zink	39,7; 39,8; 40,0; 39,8	40,20; 40,15

Der Versuch, von welchem wir ausgegangen sind, die Destill
von Ammoniumsulfat mit Natronlauge in starkem Ueberschuss (10

*) Das sich ansammelnde Wasser fliesst sonst schlecht ab und es en
hier ein störendes Spritzen.

und Zink, liess endlich bei Benutzung dieses Apparates 21,18, 21,03, 21,18 % Stickstoff finden, während der Gehalt von reinem Ammoniumsulfat sich auf 21,21 % berechnet.

Göttingen Landwirthschaftliche Versuchsstation im Januar 1885.

Digestionsofen zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl etc.

Von

Prof. **U. Kreusler.**

Eine Heizvorrichtung für Digestionen nach Kjeldahl etc. haben **Morgen**, **Heffter** und **Hollrung** unlängst beschrieben und abgebildet.*) Einen von mir für den nämlichen Zweck construirten, zugleich aber auch für Heizung grösserer Wasserbäder, Trockenkästen etc. geeigneten Gasofen mag die nachfolgende Skizze (Fig. 64) erläutern.

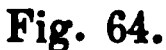
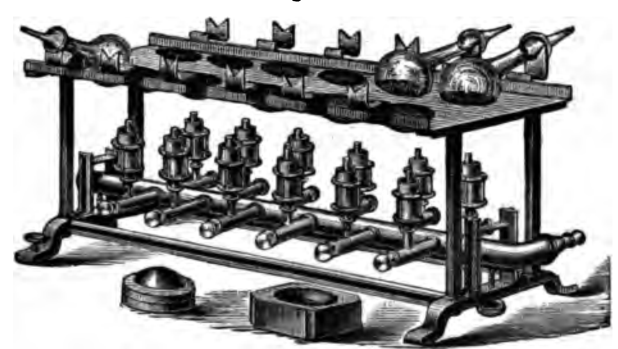


Fig. 64.



Die einzelnen Brenner sind, paarweise einander gegenüberstehend, dem Hauptgasrohr seitlich eingefügt und können zugleich mit diesem, vermöge aus der Zeichnung ersichtlicher lothrechter Führung und Stellschraube, nach Bedarf höher oder tiefer gestellt werden. Zur Regulirung des Gaszuflusses dienen Schraubenventile, ähnlich den neuerdings von J. Habermann beschriebenen**). Weil die Empfindlichkeit des Schraubenquetschhahnverschlusses mit der Solidität gewöhnlicher Metallhähne vereinigend, sind sie für diese und ähnliche Zwecke sehr zu

---

*) Chemiker-Zeitung 8, 432; diese Zeitschrift **23**, 553.

) Diese Zeitschrift **24, 79 (1885).

empfehlen. Die Luftregulirung geschieht wie gewöhnlich. Neu,
ich glaube, und meiner Erfahrung nach recht bequem ist die Anordn
des Schornsteins. Derselbe besteht einfach aus einem aus dünnem Bl
zusammengebogenen Cylinder, den man in den ringförmig gestalt
Träger einklemmt und nach Bedarf schnell erneuert. Mittelst e
sanft federnden Hülse gleitet dieser Träger so auf dem Rohre des B
ners, dass der Schornstein leicht und beliebig höher oder tiefer gerü
auch (wie die Figur dieses zeigt) nöthigenfalls ganz ausser Dienst
stellt werden kann, ohne dass ein sonst leicht eintretendes Schiefste
oder Herabfallen irgendwie vorkäme.

Es lässt sich ferner, und zwar mit erheblicher Gasersparniss,
sonst gebräuchliche Sandbad auch hier ganz wohl durch ein Draht
ersetzen. Der Wölbung des Glases entsprechend, gebe ich dem un
gelegten Drahtnetz die Form eines Uhrschälchens, welches durch
etwas überstehenden, ebenen Rand auf der durchlochten Eisenblechpl
des Ofens einen sehr sicheren Halt gewinnt. Man fertigt sich so
Schälchen rasch in der gewünschten Gestalt, wenn man sich eines
der Figur nebenbei angedeuteten) Modelles aus hartem Holze bedi
Grössere, durch wiederholten Gebrauch in der Mitte durchlöcherte Dr
netzstücke finden hierzu oft noch gute Verwendung.

Um das oft nicht zu vermeidende Spritzen unschädlich zu mac
gebe ich den Digestionskölbchen sehr schräge Stellung, wobei der l
sich auf einen passend ausgeschnittenen Blechstreifen stützt, der
Rande der Deckplatte nur federnd aufgesteckt wird und daher
mannigfaltige Verschiebung, Biegung etc. je nach Bedarf zulässt.
Auftreten der lästigen Schwefelsäuredämpfe wird sehr vermindert
ein Verlust durch Verspritzen sicher verhütet, wenn man die Fläsch
während der Operation mittelst eines (vor der Lampe sehr einfacl
fertigenden) spindelförmigen Glasstöpsels lose verschlossen hält.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass der beschriebene
nächstdem noch für mancherlei sonstige Zwecke sich anwenden lä
beispielsweise ist, nach Beseitigung der Deckplatte, das solide Ge
gut geeignet, einem geräumigen Wasserbade, Trockenkasten oder s
gleichmässig zu heizender grösserer Fläche als Träger zu dienen.

Die Firma C. Gerhardt (Marquart's Nachfolger) in Bonn
mir ein Exemplar des vorstehend beschriebenen Ofens in tadelloser
führung zu angemessenem Preise geliefert.

Ueber einen neuen Laboratoriumsapparat für Arbeiten unter Luftabschluss.

Von

Nikolaus von Klobukow.

Gelegentlich der Darstellung einiger leicht oxydirbaren Präparate war ich genöthigt eine Einrichtung zu treffen, welche mir die Ausführung der Operationen unter Luftabschluss ermöglichte. Mit Anwendung einfacher Mittel gelangte ich zur Construction eines Apparates, dessen Beschreibung ich der Oeffentlichkeit um so lieber übergebe, als sich in der Reihe der vorhandenen Laboratoriumsapparate gerade in dieser

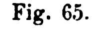
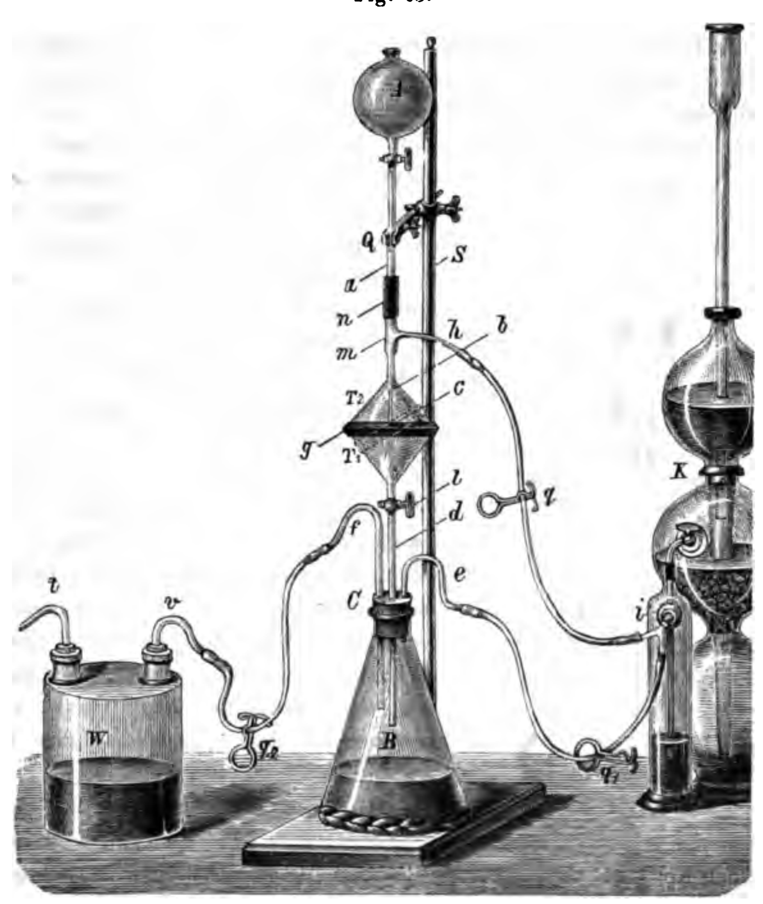


Fig. 65.

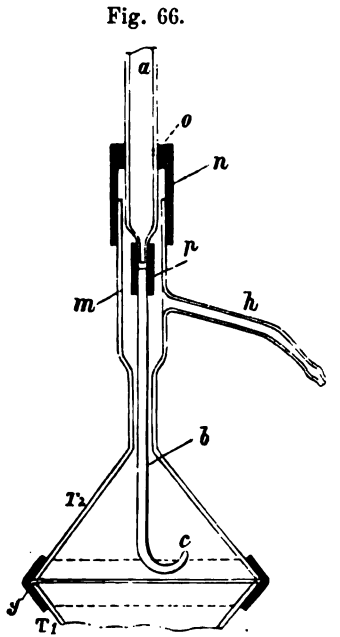


Hinsicht ein Mangel an einfachen und leicht herzustellenden Eir
tungen zeigt.

Im Folgenden will ich nun den Apparat, in seiner einfac
Form, wie ich ihn bei meinen Versuchen anwendete, kurz beschr
und werde am Schlusse auf einige weitere Einrichtungen, welch
specielle Fälle am Apparate angebracht werden können, hinweisen.

Der Haupttheil des Apparates besteht aus zwei Trichtern T_1
(siehe Fig. 65 und 66), deren Ränder vermittelst eines starken Gu
bandes g luftdicht mit einander verbunden sind und denjenigen l
(in der Folge kurzweg »Trichterraum« genannt) abschliessen, in wel
die meisten der unter Luftabschluss vorzunehmenden Operationen be
stelligt werden. An den unteren Trichter ist eine mit Glashahn
sehene Röhre d angeschmolzen, welche durch eine der Oeffnunge
dreifach durchbohrten weichen Gummistopfens C des Becherkolb
hindurchgeht und nach Bedürfniss mehr oder weniger tief in den
teren hineingeschoben werden kann. Das von der Röhe d Gesagt
ebenfalls für die Röhre f, welche
Becherkolben mit der Oeffnung v
Woulfe'schen Flasche W verbind

Fig. 66.



An den oberen Trichter ist
Röhre m von grösserem Durchmesse
diese wieder eine seitlich ange
Röhre h angeschmolzen. Die erster
genannten Röhren ist mittelst
Schlauches n (wie aus Fig. 66 er
lich) mit dem Ansatzrohre a des K
trichters A beweglich verbunden.
zweite Röhre h, sowie die dritt
Stopfen C mündende kurze Röhre e d
zur Verbindung des »Trichterrau
beziehungsweise des Kolbens B, mit e
Kohlensäureentwicklungsapparate K
mit einer Quelle desjenigen Gases,
welchem wir den Apparat zu fülle
absichtigen.

Der Kugeltrichter A ist zur
nahme der in den »Trichterraum« einzuführenden Flüssigkeiten besti
für den Kolben B verrichtet die Röhre e dieselbe Function, zu wel

Ende sie selbstverständlich vom Schlauche e q_1 i getrennt und mit einem Trichter in Verbindung gebracht wird.

In Fig. 66 ist der axiale Durchschnitt des oberen Trichters und seiner Verbindungsstellen mit dem Kugeltrichter in grösserem Maassstabe abgebildet. Die verjüngte Spitze der Röhre a ist durch den Schlauch p mit einer engen Röhre b verbunden, welch' letztere durch den Trichterhals hindurchgeht und unten bei c schnabelförmig nach oben gebogen ist. Bei o ist auf das Rohr des Kugeltrichters ein kurzes Stück eines dicken Gummischlauchs aufgesetzt; auf dieses letztere die mit dem Theile m verbundene Gummiröhre n. Es ist nun einleuchtend, dass man den Kugeltrichter mit der Röhre pbc in der Oeffnung o drehen kann, wenn der Schlauch n festgehalten wird, welche Einrichtung es uns ermöglicht den bei c in beliebiger Stärke herausfliessenden Flüssigkeitsstrahl die Wände des unteren Trichters berieseln zu lassen und dadurch das Auswaschen der in demselben befindlichen Substanz auf's vollkommenste auszuführen.

So viel über die Detaileinrichtung des einfachen Apparates; über seine Dimensionirung brauche ich nichts weiteres hinzuzufügen, da sie vollständig beliebig ist und nach den jeweiligen Bedürfnissen des Arbeitenden sich richtet. Was nun die Handhabung, beziehungsweise Anwendung des Apparates für verschiedene Zwecke anlangt, so ergibt sie sich eigentlich ganz von selbst, indessen wäre doch vielleicht einiges hervorzuheben.

Vor allem ist zu bemerken, dass die Art der Verbindung der einzelnen Theile des Apparates ein bequemes Auseinandernehmen desselben gestattet und dabei keine starre ist; es genügt die einzige Klemme Q zur Befestigung des ganzen Apparates am Stativ S (siehe Fig. 65). Das scheinbar schwierige Aufsetzen des Gummibandes g geschieht in leichter Weise, wenn man es zunächst schief (siehe punktirte Linie auf Fig. 65) anbringt und dann, nachdem die Trichterränder an einander gelegt sind, durch Verschiebung in die richtige Lage bringt. Der Becherkolben B ist zur Verrichtung von mancherlei Functionen bestimmt. So dient er vor allem zur Aufnahme des Filtrates, beziehungsweise der Waschflüssigkeiten, aus dem »Trichterraume« (finden diese Flüssigkeiten keine weitere Anwendung, so werden sie mittelst der bis zum Boden des Kolbens versenkten Röhre f in die Woulfe'sche Flasche übergeführt). Ferner dient der Kolben zum Eindampfen (Auskrystallisiren) der genannten Flüssigkeiten, zu welchem Behufe er in ein Wasser- oder Sandband

gestellt wird; die Operation des Eindampfens selbst geschieht a ordentlich rasch und bequem, da uns, vermöge der getroffenen Ei tung des Apparates, entweder das Eindampfen in Vacuo (ver t mit dem evacuirenden Apparate, öffne q_2, schliesse l und q_1) ode Eindampfen unter Zuleitung eines Gasstromes*) zu G stehen.

Des Weitern dient der Kolben B zur wiederholten Beh lung der im »Trichterraume« befindlichen Substanz einer und derselben Flüssigkeit (also z. B. bei einem tallisationsprocesse; bei der Erzeugung einer Verbindung unter abschluss im »Trichterraume« selbst, wobei der Kugeltrichter zur nahme einer anderen Flüssigkeit dienen kann u. s. w.). Diese Ope geschieht, indem man die Flüssigkeit aus B durch Druck mittels bis zum Boden des Kolbens versenkten Röhre d in den »Trichterr aufsteigen lässt (schliesse bei q und q_2, öffne q_1 und l, löse, falls wendig, die Verbindung bei h).

Endlich, beim Trocknen einer Substanz im »Trichterra benutzt man den Kolben B zur Erwärmung des indifferenten (welches man von unten durch die Röhre d hineintreten lässt (stell Hähne wie im vorhergehenden Falle) u. s. w.

Ueber das Auswaschen einer Substanz (eines Niedersc wurde schon früher das Nöthige angegeben; es bedarf kaum de wähnung, dass man mit Zuhülfenahme des Hahnes l die Substan der Flüssigkeit im »Trichterraume« beliebig lang in Berührung l kann, dass man andererseits den Druck des Gases (öffne q, l schliesse q_1) oder eine Luftverdünnung im Kolben (öffne q_2 u schliesse q und q_1, verbinde t mit dem evacuirenden Apparate) raschen Ablaufen der Waschflüssigkeit, respective zum Absaugen Niederschlags, benutzen kann u. s. w.

Das Gesagte wird genügen, um die Beschreibung des Appa und seiner Anwendungen als erledigt zu betrachten. Die auf exper tellem Wege während meiner Arbeiten erprobte Verwendbarkeit Apparates setzt mich in den Stand, ihn dem Gebrauche in Laborat als kleinen »Universalapparat für Arbeiten unter Luf schluss« zu empfehlen.

---

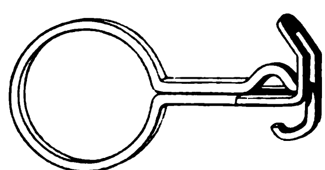
*) Ueber die Nützlichkeit und Zweckmässigkeit dieser Operation siel Versuche von T. Brugnatelli. Gazz. chim 1878, pag. 16. — B deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 11, 345. — Diese Zeitschrift 18, 87.

Es ist selbstverständlich, dass sich am Apparate mancherlei Verbesserungen anbringen lassen.

So z. B. der von V. Meyer angegebene »Abdampftrichter« *), ebenso der vor kurzem von Allihn angegebene »Trichter zum Filtriren unter Luftabschluss« **) (namentlich der angeschliffene Deckel, welcher diesen Trichter charakterisirt), desgleichen der von R. Richter***) empfohlene »mit Wasserdampf heizbare Trichter« und dergleichen mehr — allerdings auf Kosten der Einfachheit des von mir geschilderten Apparates, welche dessen Zusammenstellung jedem Arbeitenden ohne Weiteres ermöglicht.

Zum Schlusse erlaube ich mir auf eine kleine Modification des wohlbekannten Mohr'schen Quetschhahnes hinzuweisen, welche aus der Fig. 67 ersichtlich ist. Diese Einrichtung gestattet es, wie leicht zu erkennen, die in den Quetschhahn eingeklemmte Röhre bequem und rasch aus demselben zu befreien ohne ein etwaiges Durchschieben des Schlauches in den Ring des Quetschhahn's oder das sonst übliche Hineinbringen eines festen Körpers zwischen die federnden Theile nöthig zu machen.

Fig. 67.



München, chem. Laboratorium d. technischen Hochschule, den 24. Februar 1885.

Ueber einen Luftpumpenregulator für Laboratoriumszwecke.

Von

Nikolaus von Klobukow.

Bei dem in der letzten Zeit bei vielen chemischen Arbeiten fühlbar gewordenen Bedürfnisse der Erzeugung einer bestimmten und constant bleibenden Luftverdünnung, erscheint eine einfache und sicher wirkende, diesen Zweck erfüllende Einrichtung sowohl wünschenswerth als berechtigt.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 3000. — Diese Zeitschrift **23**, 529.

) Diese Zeitschrift **23, 517.

***) Journ. f. prakt. Chem. **28**, 309.

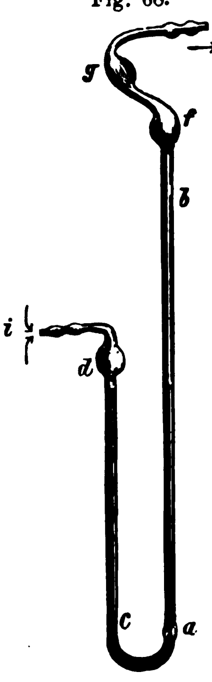
Die Lösung der vorliegenden Aufgabe dürfte nur auf zwei W möglich sein:

1) Man bringt bei der Saugpumpe (ich spreche nur von mit W betriebenen Pumpen, da bekanntlich in Laboratorien fast ausschlie solche angewendet werden) eine Einrichtung an, welche Wasserzufluss, der gewünschten Evacuirung gemäss, automat regulirt.

2) Man regulirt den Wasserzufluss gar nicht ode annähernd und macht den Ueberschuss der Saugwirk dadurch unschädlich, dass man gegebenen Falls in zu evacuirenden Raum Luft oder ein anderes Gas treten lässt.



Fig. 68.



1/10 nat. Gr.

Das erste Princip, obwohl rationelle praktisch nicht gut ausführbar und meines sens auch nicht verwerthet; anders ist e dem zweiten Princip, welchem allerdings Einwurf zu machen ist, dass dabei ein T der geleisteten Arbeit der Saugpu verloren geht, ohne was ja die gewün Regulirung nicht erreichbar wäre. Dafü aber letztgenanntes Princip einer prakti Verwerthung fähig und wurde schon, ol nicht in der zweckmässigsten Form, öfters genutzt *). Dieses Princip liegt auch den Folgenden zu beschreibenden Apparate zu Gr

Es besteht die ganze Einrichtung aus starkwandigen Manometerröhre, welche lichte Weite von 0,7—1,0 *cm* besitzt und Schenkel a b (siehe Fig. 68) etwa 60—6 lang ist; diese Röhre ist beiderseits offen besitzt bei a eine Einschnürung von 0,6—1,0 bei f und g sind Kugeln ausgeblasen, Function später besprochen wird. In den Ap wird eine bestimmte Quantität Quecksilber gebracht, welche so zu bemessen ist, dass sie das ganze Volume

*) Siehe z. B. in der Abhandlung von Krafft: „19 höhere Normal fine etc.". Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1882, p. 1692—169

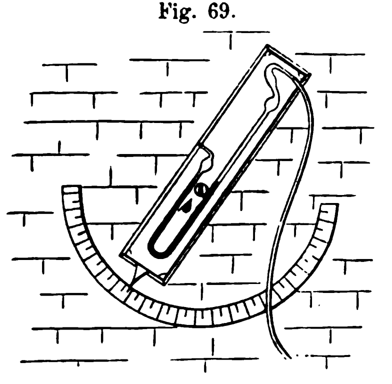
Röhre ab auszufüllen im Stande ist; bei h wird ein Gummischlauch aufgesetzt, welcher den so montirten fertigen Apparat mit dem zu evacuirenden Raum verbindet, während das Ende i offen bleibt.

Der Vorgang bei der Regulirung mittelst dieses Apparates bedarf wohl keiner näheren Erläuterung, denn es ist ja dies gewissermaassen nur eine eigenthümlich gestaltete Mariotte'sche Flasche. Angenommen, der Apparat stünde senkrecht und es wäre, durch den bei i stattfindenden Ueberdruck, das Quecksilber aus dem Schenkel cd in den Schenkel ab übergeführt, so wird, bei einer grösseren Luftverdünnung, offenbar eine bestimmte Quantität Luft*), durch die Quecksilbersäule ab hinaufsteigend, in den zu evacuirenden Raum gelangen und somit die Gleichgewichtslage, d. h. die durch die Höhe der genannten Quecksilbersäule bemessene Luftverdünnung wieder eintreten.

Nun ist aber ferner klar, dass wir es in unserer Macht haben, die Höhe der wirksamen Quecksilbersäule dadurch beliebig zu ändern, dass wir den Apparat neigen, wodurch uns also die Möglichkeit gegeben ist jede beliebige Luftverdünnung im Recipienten zu Stande kommen zu lassen, bezw. dieselbe auf's Genaueste zu reguliren.

Was die praktische Anwendung des Apparates anlangt, so ergibt sich, als nächste Folge des Aufsteigens der Luftblasen durch's Quecksilber, ein unvermeidliches Wallen desselben, sowie ein Schleudern einzelner Quecksilbertropfen im oberen Theile der Säule.

Fig. 69.

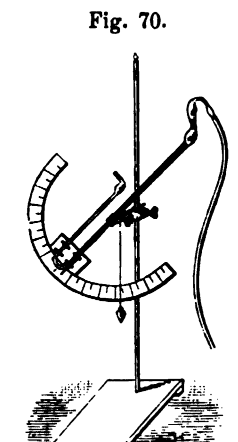


Die Einschnürung bei a, sowie die Kugeln f und g haben den Zweck diesen Uebelständen vorzubeugen, indem erstere Einrichtung dafür Sorge trägt, dass nur kleine Luftblasen eintreten und die Kugeln die hinaufgeworfenen Quecksilbertropfen unschädlich machen, indem sie wieder in die Röhre zurückzukehren gezwungen sind. Behufs der bequemen Handhabung kann der Apparat entweder an ein Brett, welches mittelst einer Schraube s an die Wand befestigt ist (siehe Fig. 69),

*) Respective eines anderen Gases, wozu man das Ende der Röhre cd mit dem Gasentwickler verbindet.

oder an ein Stativ, drehbar um die Axe der zur Befestigung d den Klemme, angebracht werden (siehe Fig. 70). In beiden Fäll es zweckmässig, durch Vergleich mit einem i Leitung eingeschalteten Barometer, die eine wissen Luftverdünnung entsprech Neigung des Apparates ein für all zu bestimmen und die Zahlen auf einem bogen aufzutragen, wie das in den Figur und 70 angedeutet ist.

Fig. 70.



Haben wir nämlich diese Einrichtung get so ist uns das jedesmalige Einschalten eine rometers in die Leitung vollkommen entbel selbstverständlich vorausgesetzt, dass stets im parate dieselbe Menge von Quecksi sich befindet.

Die Wirkung des beschriebenen einfache parates ist somit eine vollkommen sichere u verlässige; die kleinen Schwankungen, welche durch die Stöss Quecksilbers hervorgebracht werden, betragen kaum 0,5—1,0 *cm* – also ohne jeglichen Nachtheil.

Es liesse sich auch der Apparat bequem aus Eisenröhren hers wobei natürlich einige Aenderungen in der Construction getroffen w müssen, mit deren experimenteller Erprobung ich beschäftigt bi über welche zu berichten ich mir vorbehalte.

München, chem. Laboratorium d. technischen Hochschule
21. März 1885.

Reagentien für das analytische Laboratorium.

Von

Dr. R. Wollny.

Bei der Bereitung der Reagentien für die qualitative, sowie für die quantitative Gewichtsanalyse hat man sich bisher dam gnügt dieselben nach ganz beliebigen Gewichtsverhältnissen darzu und anzuwenden. Man nimmt sich zwar meist wohl die Müh Reagentien für die Lösungen abzuwägen, weil es in sehr Fällen wünschenswerth ist die Reagentien in ganz bestimmten M

zu gebrauchen und deshalb die Concentration der verwendeten Lösungen genau zu kennen.

Es geschieht dies jedoch nicht nach einem bestimmten System, sondern ganz willkürlich, je nach der Löslichkeit und den Verwendungszwecken der betreffenden Reagentien, in einfachen Verhältnissen, z. B. 1, 2, 5, 10, 20 Theile auf 100 Theile Wasser.

Es liegt nun auf der Hand und bedarf sicherlich keiner ausführlichen Begründung, welch grossen Vortheil gegenüber diesen willkürlichen Lösungen solche Reagentien gewähren müssen, bei deren Bereitung ein System befolgt ist, bei welchen gleiche Maasse der Reagentien in bestimmter Beziehung zu einander stehen und wobei mit einem bestimmten Maasse der Lösung zugleich die Menge des darin enthaltenen Reagens, sowie von dessen Bestandtheilen bekannt ist.

Das zweckmässigste System hierfür ist ohne Zweifel das auch in der Maassanalyse angewandte System der sogenannten Normallösungen oder Grammäquivalente, wobei also für die Lösung eines Reagens ein einfacher Bruchtheil oder ein einfaches Multiplum des Aequivalentgewichts in Grammen abgewogen auf 1 Liter Lösung gebracht wird. So wenig zweckmässig sich dieses System auch in der exacten Maassanalyse erweist, wo es wegen der Veränderlichkeit verschiedener Maassflüssigkeiten auch keineswegs consequent durchgeführt werden kann, so praktisch und nutzbringend zeigt es sich in der Anwendung auf die gewöhnlichen Reagentien für die qualitative und die quantitative Gewichtsanalyse, da es dabei gar nicht auf absolute, respective möglichst grosse Genauigkeit ankommt, vielmehr die nur einigermaassen correcte Abwägung der Reagentien auf einer gewöhnlichen Receptirwage vollständig genügt. Ich habe mir schon seit längerer Zeit die meisten Reagentien nach Grammäquivalenten per Liter bereitet und die Stärke der Lösung, sowie einige andere für die analytischen Arbeiten oft gebrauchten Zahlen auf den Etiquetten notirt, wie in umstehenden Beispielen (siehe p. 404).

Die grossen Vortheile, bestehend in Ersparniss an Zeit, Arbeit und Materialien, welche mir diese Bereitungsweise der Reagentien gewährt, veranlasst mich dieselbe den Fachgenossen zur Nachfolge zu empfehlen und zweifle ich keinen Augenblick, dass jeder, der dieselbe einführt, die geringe Mühe der Darstellung (d. i. einfache Abwägung der Reagentien für die Lösungen) im Gebrauch reichlich belohnt finden wird.

Um die allgemeine Einführung solcher »Normalreagent
möglichst zu erleichtern, habe ich 160 Etiquetten für die gebr
lichsten Re
tien, wie die n
stehenden zı
mengestellt
durch Druck
vielfältigen lı
Bei der
der Concentı
habe ich, wo
eine bestimmt
dünnung erwü
schien, meist
lich concen
Lösungen gev
aus denen maı
dünnere ja j
zeit leicht he
len kann. Da
bei der Zusam
stellung durc
das Zweckm
ste getroffen
will ich keine
behaupten und
eine spätere
lage der Etiqu
wohl noch mı
durch die E
rung angeı
Verbesserung
zubringen h
auch verschie
liche der Date
ich aus der m
Gebote steh
Literatur zusammengesucht habe, ohne sie genauer prüfen zu kö

Lösungen.

CHLORWASSERSTOFFS. **conc.**
HCl (+ Aq.)
H 2,74 Cl 97,26
MG. 36,5 VG. 1,1565
31,53 T. in 100 T.
365 *g* in 1 *l* = **10 Aeq.**

BARYUMCHLORID
$BaCl_2$ + 2 aq. (+ Aq.)
Ba 56,20 Cl 29,05 H_2O 14,75
MG. 244 VG. 1,0878
11,2 T. in 100 T.
122 *g* in 1 *l* = **1 Aeq.**

KALIUMCHROMAT
K_2CrO_4 (+ Aq.)
K_2O 48,41 CrO_3 51,59
MG. 194,5 VG. 1,3505
36,0 T. in 100 T.
486 *g* in 1 *l* = **5 Aeq.**

Trocken.

KALIUMJODID
KJ.
K 23,50 J 76,50
MG. 166 VG. 3,0600
LÖSL. k.W. 120 : 100; h.W. 2 : 1; ALK. 1 : 7
AEQGEW. 166; J = 127.

mögen noch verbesserungsbedürftig sein, jedenfalls aber wird man beim Gebrauche der Etiquetten den Vorzug solcher Normalreagentien gegenüber den bisher üblichen ganz und voll empfinden.

Um dies noch näher in's Licht zu stellen, mögen die folgenden Beispiele dienen.

Man habe ein Silicat zu analysiren und dafür 1 *g* in den Platintiegel abgewogen. Man fügt nun hierzu (ungefähr gewogen) 6,1 *g* Kaliumnatriumcarbonat = 0,1 Aequivalent. Nach beendigter Zersetzung durch Glühen löst man die Schmelze in Wasser und etwas überschüssiger Salzsäure = 0,1 + n Aequivalent, also z. B. 0,15 Aequivalent = 15 *cc* concentrirter (10 äquivalentiger) Salzsäure — verdampft zur Trockne, befeuchtet mit 2 *cc* concentrirter (10 äquivalentiger) Salzsäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt. — Die Hälfte des Filtrats wird mit Sodalösung beinahe neutralisirt — dazu sind nöthig beinahe 10 *cc* Normalsodalösung, also etwa 9 *cc* etc.

Ueberall wo es sich darum handelt einen Säure- oder Alkaliüberschuss zu neutralisiren, wird man die nöthige Menge genau kennen und der langwierigen Arbeit des vorsichtigen und tropfenweisen Neutralisirens unter Zuhülfenahme der Lackmuspapierprobe überhoben sein. Wo ein Ueberschuss des zu gebrauchenden Reagens zu vermeiden ist, hat man dies ganz in der Gewalt, und niemals braucht man im Zweifel zu sein, ob man von dem zu verwendenden Reagens auch wohl genug zugefügt habe, da die zur Analyse verwendete Menge Substanz einen sicheren Anhalt über das Minimum des zu gebrauchenden Reagens gibt. Man wird dabei sehr häufig die Erfahrung machen, dass man früher, beim Gebrauche von Reagentien unbestimmten Gehaltes, oft das 5- bis 10-, ja 50 fache der nöthigen Menge Reagens gebraucht habe, um eines Ueberschusses sicher zu sein. Kurz der praktische Analytiker wird beim Gebrauch der Normalreagentien eine grosse Erleichterung, Ersparniss an Zeit, Arbeit und Material, und das angenehme Gefühl der Sicherheit und exacten Arbeitens empfinden. Eben so zweckmässig werden sich diese Reagentien aber auch im Unterrichtslaboratorium erweisen.

Soll der Schüler z. B. die Reactionen des Baryums kennen lernen, so misst er in 8 Reagircylinder je 1 *cc* Normalchlorbaryumlösung ab und fügt dazu:

1) $^1/_{10}$ *cc* = 2 Tropfen concentrirte (10 äquivalentige) Kalilauge,
2) 10 « verdünnte ($^1/_{10}$ äquivalentige) Kalilauge,

3) 1 *cc* Normalsodalösung,
4) 2 « $^1/_2$ äquivalentige Ammoniumoxalatlösung,
5) 0,2 « 5 äquivalentige Kaliumchromatlösung,
6) 0,5 « 2 äquivalentige Natriumphosphatlösung,
7) 1 « Normalschwefelsäure,
8) 0,2 « 5 äquivalentige Kieselfluorwasserstoffsäure.

Der Schüler kann sich dabei durch Filtrirversuche überzeugen, eine kleinere Menge des Reagens unzureichend, eine grössere Me überflüssig ist und macht so die Versuche streng nach den theoretisc Aequivalentgleichungen auch praktisch durch, er wird sich dadurch wöhnen die Reagentien in richtigen Mengenverhältnissen zu gebrauc und überdies durch den Gebrauch der Reagentien die wichtigen stöc metrischen Verhältnisszahlen leicht und sicher in's Gedächtniss prägen. Dass auch dadurch eine ganz enorme Ersparniss an Reagen eintreten wird, ist sicher, denn gerade der Anfänger thut im Gebrau derselben gern des Guten zu viel.

Die Grundlage für den Gebrauch solcher Normalreagentien ist das Abmessen bestimmter Volumina derselben und gerade dies ev Abmessen wird Manchem vielleicht etwas zu viel verlangt erschei hat man sich aber einmal daran gewöhnt, wird man darin nichts Beschwerliches mehr licken und nie wieder zum Gebrauche u stimmter oder willkürlicher Lösungen zur kehren. Dazu gehört jedoch vor Allem Einrichtung um leicht und bequem bestim Maasse der Reagentien abmessen zu kön Dazu nun kann man verschiedene Wege schlagen. Wer sich sein Laboratorium neu richtet, wird sich sehr zweckmässiger Weise nebenstehend abgebildeten Pipettflaschen ansc fen, welche mit einer mit Gummiball versehe Pipette ausgerüstet sind. Bei Fig. 71 ist selbe oben mit einem Gummiring umspannt bildet den Stopfen — bei ätzenden Flüssigke mittelst Glasschliffs schliessend, bei Fig. 72 am oberen Ende der Pipette ein weiteres Glasrohr übergeschol welches als Kappenverschluss für die Flasche dient. Fig. 73 st eine Bürettflasche für Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, Kalk-

Fig. 71.



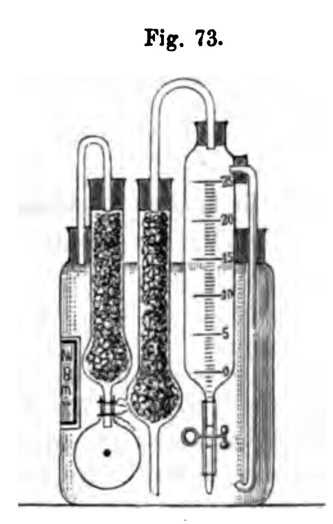
Barytwasser dar; dieselbe ist für die Absorption der Kohlensäure mit Natronkalkröhren versehen.



Fig. 72.



Fig. 73.



Solche Pipettflaschen sind im Gebrauche sehr bequem — eine Verunreinigung der Reagentien durch am Halsrande angetrocknete und oft zersetzte Reste, sowie durch Staub ist ausgeschlossen (besonders bei Fig. 72) und sie sind nicht theurer als Flaschen mit eingebrannter Schrift, welch' letztere in diesem Falle ganz entbehrlich ist, da eine Zerstörung des Etiquetts durch herablaufende Flüssigkeit nicht zu fürchten ist. Wer jedoch die bereits vorhandenen Reagentienflaschen weiter benutzen und doch die Normallösungen einführen will, kann sich zum Abmessen der Reagentien am einfachsten in Cubikcentimeter getheilter Reagircylinder bedienen. Dieselben kann man sich mit Hülfe einer Bürette und des Schreibdiamanten leicht selbst graduiren — auch wird jeder Mechaniker für wenig Geld diese Arbeit ausführen. Auf grosse Genauigkeit in der Theilung kommt es ja nicht an. 10—20 solcher Reagenscylinder von circa 20 *cc* Inhalt genügen vollständig, wenn man dieselben immer gleich nach dem Gebrauche spült und zum Trocknen umgestülpt wegstellt. Die Schüler können sich die Reagenscylinder am besten selbst graduiren und die Reactionen in diesen Cylindern selbst vornehmen, dann ist das Abmessen sehr einfach und mühelos, — Zehntel-Cubikcentimeter werden durch Tropfen abgemessen (15—30 Tropfen = 1 *cc*).

Die oben beschriebenen Reagentienflaschen, sowie auch die 160 quetten (nebst einem Fläschchen Leim und einem dito Copall zum Ueberstreichen der Etiquetten) können von Dr. Rob Muencke, Luisenstrasse 58, Berlin NW, bezogen werden.

Nymwegen, Chemisches Laboratorium des Verfassers, April 1

Eine neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Ch

(Briefliche Mittheilung.)

Von

E. Bohlig.

Meiner titrimetrischen Chlorbestimmungsmethode, wie sie in B pag. 472 der 6. Aufl. von R. Fresenius' Anleitung zur quantita Analyse zur Aufnahme gekommen ist, möchte ich eine weitere hi fügen, welche eben so genau und dabei noch einfacher ist.

Diese Methode beruht auf der grossen Unlöslichkeit des saurer Silberoxyds und dessen fast momentaner Umsetzung mit gel Chlormetallen in neutralen Lösungen.

Soll in einer beliebigen Lösung Salzsäure oder ein Chlormetall stimmt werden, so wird ein gewisses Volum derselben mit basisch lensaurer Magnesia einige Secunden gekocht, filtrirt und je nach Concentration ein aliquoter Theil dieses Filtrates nach dem Abkül beziehungsweise Verdünnen, mit trockenem oxalsaurem Silber geschüt nach kurzem Stehen filtrirt und die Hälfte des ursprünglichen Vo mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und mit Chamäleonlösung, we auf $^{1}/_{10}$-Normaloxalsäure eingestellt ist (jeder Cubikcentimeter Ch leon entspricht dann 0,007 *g* Chlor), in gewöhnlicher Weise titrirt.

Die geringe Löslichkeit des oxalsauren Silbers wird mit Ch leonlösung ein für allemal bestimmt und für ein bestimmtes Volu Abrechnung gebracht.

Ich bediene mich dieser Methode mit vielem Vortheil bei Wa analysen. Bei Gegenwart von organischen Stoffen fällt man das g dete oxalsaure Salz zuvor mit Chlorcalcium und Ammoniak aus titrirt den gewaschenen oxalsauren Kalk.

Notiz zur Kohlensäurebestimmung.

(Briefliche Mittheitung.)

Von

Dr. Kratschmer.

Fig. 74.

Fig. 75.



Bei der Bestimmung der Kohlensäure mittelst des von R. Fresenius (quantitative Analyse 6. Aufl., Bd. I, S. 449) angegebenen Absorptionsapparates lässt sich mit Vortheil eine der beigezeichneten Modificationen der Entwickelungskochflasche verwenden, welche aus den Figuren ohne weiteres verständlich sind.

Reagensflaschen für lichtempfindliche Reagentien.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

A. Gawalovski.

Gewisse lichtempfindliche Reagentien, als z. B. Silbernitrat, Molybdänsalze etc. sollen in dunklen Flaschen aufbewahrt werden. Hierzu bedient man sich meist der blauen, bernsteingelben, topasbraunen oder schwarzen Gläser.

Da nach Jamin und Masson's Untersuchungen keines dieser Gläser die chemisch activen Strahlen zu absorbiren vermag, empfehle ich die Anfertigung von Reagensflaschen, welche nach Art der Ueberfanggläser mit grüner, blauer und violetter Ueberfangschicht aus Bernsteinglas hergestellt sind.

Zur Bestimmung des Kalis.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Emil Pfeiffer in Jena.

Bei der Durchsicht der auf Kalibestimmung bezüglichen Veröl lichungen bemerke ich, dass in der Zeitschrift für analytische Ch 14, 341 bei der Wiedergabe von Loughridge's im American mist erschienenen Arbeit fälschlich Natriumbioxalat gesagt ist, wäh in Wirklichkeit nur bei den Neutralsalzen der hohe Unterschied in Löslichkeit existirt.

Das Band 23, pag. 60 angeführte »Neue Reagens auf Kali« (u schwefligsaures Wismuthoxyd-Natron) ist früher schon von Ca ı (Compt. rend. 1878, No. 7) in ähnlicher Weise sogar für die qu tative Bestimmung des Kalis in Vorschlag gebracht worden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratoriu des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Neue Reaction auf Titansäure.

Von

R. Fresenius.

Bekanntlich hat Schönn*) zuerst auf die gute Reaction auf T säure aufmerksam gemacht, welche auf der intensiven, rothgelben grösserer Verdünnung gelben Färbung beruht, die saure Titans lösungen annehmen, wenn man sie mit einer Lösung von Wasser hyperoxyd versetzt. Heppe**) scheint dieselbe Reaction selbstst gefunden zu haben, denn er führt sie mit Hinzufügung seines Na und mit der Bemerkung an, dass Aether, mit der rothgelb wordenen Flüssigkeit geschüttelt, die Färbung nicht annehme. welchem chemischen Vorgang die Reaction beruht, ist noch nicht s festgestellt. Schönn, welcher sie zuerst auf Umwandlung der T

*) Diese Zeitschrift 9, 41.

**) Die chemischen Reactionen der wichtigsten anorganischen und or schen Stoffe, Leipzig bei Kollmann, 1875, S. 359.

säure in eine gelbe Modification zurückführte, hielt es später*) für wahrscheinlicher, dass sie einem Oxydationsprocesse zuzuschreiben sei. Gegen die Annahme, dass sie etwa auf einem Reductionsprocess beruhe, spricht die Erfahrung, dass sich bei der Reaction kein Sauerstoff entwickelt.

Ich möchte nun auf eine in der äusseren Erscheinung ähnliche Reaction aufmerksam machen, welche aber unzweifelhaft einem Reductionsprocess ihre Entstehung verdankt. Sie ist für Titansäure charakteristisch und recht empfindlich, wenn auch nicht ganz so empfindlich wie die Reaction mit Wasserstoffhyperoxyd, welche nach A. Weller**) erst unsicher wird, wenn 1 *cc* Lösung $^1/_{50}$ *mg* Titansäure oder weniger enthält.

Die Reaction wird hervorgerufen durch die gelbliche Flüssigkeit, welche man schon bei kurzer Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Zinkspäne oder auch auf granulirtes Zink erhält, somit durch hydroschweflige Säure (nach Schützenberger) oder unterschweflige Säure (nach Bernthsen), nicht aber durch schweflige Säure oder dithionige Säure.

Mischt man das Reagens mit einer etwas concentrirteren schwefelsauren oder salzsauren Lösung von Titansäure, z. B. einer solchen, welche in 1 *cc* 1,5 *mg* Titansäure enthält, so erhält man sofort eine intensiv rothe Färbung mit Neigung in's Rothgelbe, welche bald rothgelb, dann gelb wird und allmählich verblasst. Je mehr freie Säure die Lösung enthält, um so rascher verläuft der Farbenwechsel. Bei erneuertem Zusatz des Reagens' erneuert sich die Reaction.

Schüttelt man die roth gewordene Flüssigkeit mit Aether, so färbt sich der Aether nicht. Ich mache hierauf besonders aufmerksam, weil in der eben erschienenen 15. Auflage meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, in welche ich die Reaction aufgenommen habe, in Folge eines Schreib- oder Druckfehlers das Wort «nicht» fehlt, wie dies später unter «Corrigenda» angegeben werden wird.

Enthält eine Titansäurelösung in 1 *cc* nur 0,15 *mg* Titansäure oder weniger, so erhält man bei Zusatz des Reagens' nur eine gelbe Färbung. Dieselbe lässt sich, wenn ein Reagircylinder fast mit der Flüssigkeit gefüllt ist und man von oben durch die Flüssigkeit sieht, noch gut

*) Diese Zeitschrift **9**, 330.

) Diese Zeitschrift **23, 410.

erkennen, wenn 1 *cc* auch nur 0,02 *mg* Titansäure, ja selbst weniger enthält. Die Empfindlichkeit der Reaction ist somit etw selbe wie die, welche Weller als Grenze der Wasserstoffhype Reaction annimmt. Nach meinen Versuchen wird sie aber in l der Empfindlichkeit von der Wasserstoffhyperoxyd-Reaction übertroffen.

Was die Anwendbarkeit der Reaction mit hydroschwefliger betrifft, so ist zu beachten, dass man dieselbe nur gebrauchen wenn andere Säuren oder Oxyde nicht zugegen sind, deren Lös unter Färbung der Flüssigkeiten reducirt werden. Sie ist also nicht brauchbar bei Gegenwart von Molybdänsäure, Wolfram Chromsäure, Niobsäure und Vanadinsäure, weil bei Zusatz von l schwefliger Säure zu den sauren Lösungen der genannten Säur Folge eintretender Reductionen bei Molybdänsäure blaugrüne, grü braune, bei Wolframsäure tief blaue, bei Chromsäure grüne, bei Va säure hellblaue, dann braune, bei Niobsäure hellblaue Färbung ei

Da die beschriebene Titansäure-Reaction nur durch hydroschw nicht aber durch schweflige oder dithionige Säure hervorgerufen so kann eine Titansäurelösung auch als Reagens auf hydrosch Säure und namentlich zur Unterscheidung derselben von schweflige dithioniger Säure dienen.

Bestimmung von Zinn in Zinnhärtlingen.

Von

R. Fresenius und **E. Hintz.**

Es lag uns kürzlich die Aufgabe vor, den Gehalt an Zinn in härtlingen zu bestimmen, welche neben Zinn Antimon, Arsen, Mol Wolfram, Blei, Eisen, Aluminium, Chrom etc. enthielten. Da di Probe, von verschiedenen Analytikern untersucht, sehr abweichen sultate ergeben hatte, glauben wir, dass eine Mittheilung der vc befolgten Methode angezeigt sei, wenn dieselbe sich auch nur au Combination bekannter Verfahren stützt.

Etwa 3 *g* der durch Stossen in ein möglichst feines Pulve wandelten Probe wurden mit Königswasser in der Wärme beha Es verblieb hierbei ein nicht unbeträchtlicher Rückstand von wei grauer Farbe, welcher nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrir mit salpetersaures Ammon enthaltendem Wasser ausgewaschen v

Um einen möglichen Zinngehalt dieses unlöslichen Rückstandes nicht ausser Acht zu lassen, wurde derselbe getrocknet, möglichst vollständig von dem Filter getrennt, letzteres bei niederer Temperatur verascht und nun der mit der Asche vereinigte Rückstand mit Schwefelleber geschmolzen. Die Schmelze wurde mit Wasser aufgeweicht und so nach der Filtration eine Sulfosalzlösung erhalten, auf welche wir gleich zurückkommen werden.

Die Königswasserlösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und längere Zeit mit überschüssigem Schwefelnatrium in der Wärme digerirt. Der hierbei entstehende, beträchtliche, schwarze Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und wiederholt in derselben Weise mit Schwefelnatrium ausgezogen. Die gesammten Filtrate wurden mit der oben erwähnten, beim Schmelzen des Rückstands sich ergebenden Sulfosalzlösung vereinigt und nun mit Salzsäure angesäuert.

Der so gefällte, an Schwefel reiche Niederschlag, welcher neben Zinn Arsen und Antimon, Wolfram und Molybdän enthielt, wurde nun mit Bromsalzsäure behandelt. Es blieb hierbei Wolframsäure in erheblicher Menge zurück, welche durch Filtration und Auswaschen von der Lösung getrennt wurde. Um weiter, ohne einen Verlust durch Verflüchtigen von Zinnchlorid befürchten zu müssen, die durch hinzugekommene Waschwasser verdünnte Flüssigkeit concentriren und die freie Säure grossen Theils entfernen zu können, wurde die Lösung mit einigen Grammen Chlorkalium versetzt und auf dem Wasserbade auf ein entsprechendes Volumen eingeengt. Da aber während des Abdampfens sich weitere Mengen von Wolframsäure ausschieden, musste die concentrirte Lösung nochmals filtrirt werden; sie wurde dann in bekannter Weise mit salpetersaurem Ammon gefällt. *)

Die beim Behandeln mit Bromsalzsäure zurückgebliebene und beim Abdampfen ausgeschiedene Wolframsäure wurde auf Zinn geprüft, indem sie mit der fünffachen Menge Cyankalium zusammengeschmolzen und die Schmelze mit Wasser aufgenommen wurde, wobei man etwa vorhandenes Zinn als Metall erhielt, während die Wolframsäure in die Lösung überging (Talbott). **)

Der mit salpetersaurem Ammon gefällte Niederschlag wurde weiter zur Entfernung etwaiger Wolframsäure und der Molybdänsäure nach dem Abfiltriren und Auswaschen gleichfalls, wie eben beschrieben, mit

*) Vergl. R. Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, p. 363.

**) Diese Zeitschrift 10, 343.

Cyankalium geschmolzen. Die Schmelze hinterliess beim Behand
Wasser einerseits metallisches Zinn und andererseits ein mit Po
trümmern, von dem angegriffenen Tiegel herrührend, unterm
graues Pulver, welches wiederholt mit Cyankalium umgeschmolzen
Die Zinnkügelchen wurden durch Auslesen und Abschlämmen v
noch verbliebenen grauen Pulver und den Porzellantrümmern be

Das so erhaltene Pulver, sowie etwa aus der Wolframsäure erh
unreines Zinn wurden auf's Neue mit Schwefelleber geschmolz
Schmelze mit Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und mit Schwe
angesäuert. Die gefällten Schwefelmetalle wurden weiter getrockne
Porzellanschiffchen gebracht und im Wasserstoffstrome erhitzt,
Schwefel mit etwas Schwefelarsen sich verflüchtigte. Der nun
gebende Rückstand wurde bei Luftzutritt erhitzt, mit Cyankali
schmolzen und hinterliess dann nach dem Lösen in Wasser no
geringe Menge metallisches Zinn, welche mit der Hauptmenge ve
bei 100° C. getrocknet und gewogen wurde.

Das gewogene, metallische Zinn enthielt noch geringe
von Kieselsäure, Antimon und Arsen. Dieselben wurden ermittelt
Lösen des Zinns in Salzsäure, wobei sie entweder ungelöst
blieben, oder als Wasserstoffverbindungen entwichen, in vor
Silberlösung aufgefangen und eventuell in bekannter Weise be
wurden. Nach Abzug der so gefundenen Verunreinigungen erg
der Gehalt an reinem Zinn.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Ch

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operatio Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Zur Gasanalyse unter stark vermindertem Druck haben L
Meyer und Karl Seubert*) eine Methode ausgearbeitet, d
von der gewöhnlichen Art der Gasanalyse dadurch unterscheide
man die Heftigkeit der Explosion nicht durch Zumischung von

*) Liebig's Annalen der Chemie **226**, 87.

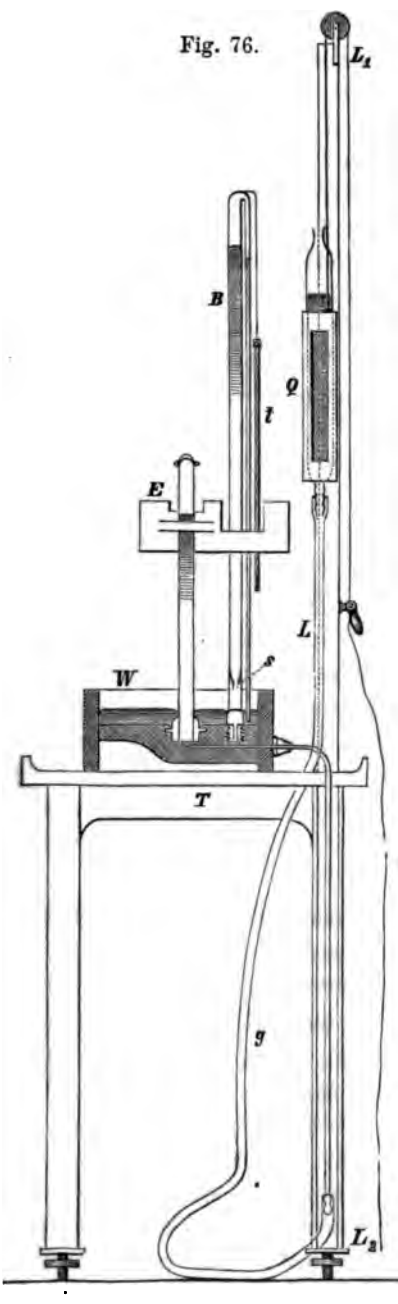


Fig. 76.

rentem Gas, sondern dadurch vermindert, dass man das Gas auf ein grösseres Volumen bringt und so seinen Druck geringer macht.

Aehnliche Vorschläge sind, wie die Verfasser anführen, schon früher von H. Mc. Leod*) und von J. W. Thomas**) gemacht worden, jedoch wegen der immerhin ziemlich complicirten Apparate nicht in allgemeine Anwendung gekommen.

Der von den Verfassern construirte Apparat zeichnet sich dadurch aus, dass er sich relativ leicht und einfach handhaben lässt. Er ist in Fig. 76 abgebildet.

Auf einem Tisch T steht eine Quecksilberwanne W mit starkem gusseisernem Boden. In diesen sind Eisenfassungen eingelassen, um das Eudiometer E und das Barometer B einzusetzen. Dieselben communiciren dann mit dem in die Quecksilberwanne eingekitteten, abwärts führenden Glasrohr, über welches unten der stark übersponnene Gummischlauch g gezogen ist, der zu dem Quecksilbervorrathsgefäss Q führt. Dieses letztere kann mit Hülfe einer über eine Rolle gehenden Schnur in jeder Höhe zwischen L_1 und L_2 eingestellt werden.

An das Barometer ist oben ein Capillarrohr angesetzt, welches

---

*) Journal of the chemical society 22, 320. — Diese Zeitschrift 9, 364.

**) Journal of the chemical society 35, 213. — Diese Zeitschrift 20, 260.

sich dann umbiegt und dicht an der Seite des Hauptrohres wie
fast an das untere Ende des Barometers herabläuft. Dies letz
namentlich bequem, um in das Barometer etwas Wasser zu brin
auf diese Weise, falls man feuchte Gase messen will, direct die
des Wasserdampfes mit berücksichtigt zu haben. Man lässt zu
Zwecke bei nicht eingesetztem Eudiometer durch Herabrücken
so lange Quecksilber aus der Wanne ausfliessen, bis das Capi
nicht mehr eintaucht, schiebt ein Tiegelchen mit Wasser unter d
setzt das Eudiometer wieder ein und hebt nun Q, sodass aus de
meter die Luft ausgetrieben wird, bei abermaligem Senken von
nun Wasser in das Barometer und man lässt, indem man Lu
strömen lässt, das Quecksilber des letzteren so weit sinken, d
Theil des Wassers unter die etwa 10 *cm* über dem Boden ange
Bunte'sche Spitze s tritt. Nun hebt man Q wieder, die L
der Ueberschuss des Wassers treten aus der Capillarröhre aus u
lässt auch weiter noch so viel Quecksilber ausfliessen, dass die C
röhre nun wieder eintaucht. Durch wiederholtes Heben und
von Q kann man die Luft völlig aus dem Barometer entfern
Wände desselben bleiben dann doch immer feucht.

Das Eudiometer wird in seiner Kuppe mit einem Wassert
benetzt, in gewöhnlicher Weise mit Quecksilber gefüllt und d
gekehrt und auf seinen Zapfen eingesetzt. Man vermindert nun
den Druck möglichst stark und hebt dann Q wieder, um so alle
Wänden etwa noch anhaftenden Luftbläschen nach oben zu
Sammelt sich dort noch eine Blase, so wird E ausgehoben, um
mit Quecksilber ganz gefüllt und dann wieder eingesetzt.

Zur Analyse füllt man so viel Gas ein, dass es, mit der
puffung nöthigen Menge Sauerstoff gemischt, bei dem Druck vo
Atmosphäre etwa ein Zehntel des Eudiometers erfüllt.

Die Ablesungen des Volumens werden am besten bei solchen
ausgeführt, dass die den Druck und die das Volumen angebende
meterzahlen etwa gleich gross sind, weil dann ein Ablesefehler
kleinerem Einfluss auf die Richtigkeit der Messung des Gases i
dies zu erreichen, stellt man Q so ein, dass das Quecksilbernivea
etwa mit dem oberen Ende von E in gleicher Höhe liegt. I
dann der Druck gemessen durch die Differenz des Quecksilber
in B und E und das Volumen durch die lichte Weite von E n

cirt mit dem Abstand des Quecksilbers in E von dem oberen Ende dieses Rohres.

Um die Verpuffung herbeizuführen, wird, nachdem der nöthige Sauerstoff zugefügt ist, der Druck so weit vermindert, als es nach der Natur des Gases zulässig zu sein scheint (siehe unten) und dann der Funken überschlagen gelassen. Erfolgt keine Explosion, so verstärkt man durch Heben von Q den Druck so weit, bis die gewünschte Verpuffung beim Durchschlagen des Funkens eintritt.

Zur Erzeugung des Funkens bedienten sich die Verfasser entweder eines Ruhmkorff'schen Funkeninductors, oder eines kleinen Chromsäureelementes, welches von Clarke zum Anzünden von Flammen vorgeschlagen und von den Verfassern dem Zweck entsprechend etwas abgeändert ist.

Die Explosion erfolgte bei den Versuchen der Verfasser stets mit schönem Licht und so ruhig, dass trotz der geringen entgegenwirkenden Quecksilbersäule nur ein schwaches Oscilliren der Quecksilberkuppe in E eintrat und niemals Gasblasen bis zum unteren Ende des Eudiometers geschleudert wurden.

Nach der Explosion bespült man die Eudiometerwände durch Heben und Senken von Q mit Quecksilber und stellt schliesslich zur Ablesung Volumen und Druck wieder annähernd gleich ein.

Zur Absorption der Kohlensäure bedient man sich zweckmässig der von Bunsen empfohlenen Natronlauge von 7 % Natronhydrat, welche unmittelbar vor der Verwendung zur Austreibung der absorbirten Luft 10 Minuten lang ausgekocht und noch warm in das Eudiometer gebracht wird, nachdem letzteres zu diesem Zwecke natürlich aus dem Zapfen im Boden des Eudiometers herausgenommen ist.

Man setzt nun E wieder ein und steigert durch Heben von Q den Druck so weit, dass die Natronlauge möglichst nahe an die Eudiometerdrähte herankommt, dieselben aber noch nicht berührt, da sich sonst ein Theil der Natronlauge zwischen denselben und der Glaswand in die Höhe zieht und hernach beim Vermindern des Druckes dort haften bleibt, so dass das Volumen des Gases dadurch um eine Kleinigkeit zu gross erscheinen könnte.

Dieses Verfahren hat die Annehmlichkeit, dass die Kohlensäure aus dem kleinen Gasvolumen sehr rasch absorbirt wird, so dass schon nach einer halben Stunde das unabsorbirte Gas gemessen werden kann.

Bezüglich des Druckes, der zur Verpuffung der einzelnen Ga
noch hinreicht, haben die Verfasser eine Anzahl von Vorversu
der Art ausgeführt, dass sie das Gemisch des Gases mit der z
brennung erforderlichen Sauerstoffmenge erst unter einen sehr g
Druck brachten und denselben dann so lange steigerten, bis ei
puffung beim Durchschlagen des Funkens eintrat, sie erhielte
folgende Resultate:

									Druck in m
1	Volumen	Methan	mit	etwa	2	Volumen	O	bei	116,6 R
1	«	«	«	«	2	«	«	«	130,0 F
1	«	Propan	«	«	5	«	«	«	66,4 R
1	«	«	«	«	5	«	«	«	71,7 F
1	«	Aethylen	«	«	3	«	«	«	63,2 F
1	«	Propylen	«	«	4,5	«	«	«	63,2 F
1	«	Acetylen	«	«	2,5	«	«	«	32,4 F
1	«	Kohlenoxyd	«	«	0,5	«	«	«	219,0 F
1	«	Wasserstoff	«	genau	0,5	«	«	«	125,0 F
1	«	«	«	«	0,5	«	«	«	102,9 R
1	«	«	«	«	0,5	«	«	«	67,8—7
									(nur thei

Hinsichtlich der vielen mitgetheilten Beleganalysen muss
das Original verweisen und ebenso auch in Bezug auf eine noc
genügend erprobte, einfacher herzustellende Modification des Ap
bei der das Eudiometer und Barometer statt in Eisenfassungen
den Boden der Quecksilberwanne eingelassene Kautschuckstopf
gesetzt werden.

Ueber die Berechnung der Gasanalysen hat Lothar Me
eine sehr interessante und beachtenswerthe Abhandlung publicirt,
er auf die Einfachheit hinweist, welche sich für die Berechnung
wenn man berücksichtigt, dass die Molecularformeln solche Men
Substanzen bezeichnen, die im Gaszustande dasselbe Volumen ein
Da sich die Abhandlung jedoch nicht wohl im Auszug wied
lässt, so muss ich mich darauf beschränken, auf dieselbe aufm
zu machen.

---

*) RK bedeutet, dass der Funke mit dem Ruhmkorff'schen, F,
mit dem oben erwähnten anderen kleinen Apparate erzeugt wurde.

) Liebig's Annalen der Chemie **226, 115.

Ueber das Nachfliessen der Flüssigkeiten in Büretten hat H. v. Jüptner*) Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass sowohl bei Wasser wie bei Alkohol der Flüssigkeitsstand nach 3 Minuten nicht mehr zunimmt.

In einer 13 *mm* weiten Bürette liefen, nachdem 50 *cc* abgelaufen waren, in dieser Zeit 0,09 *cc*, nachdem 24,7 *cc* abgelaufen waren 0,055 *cc* zusammen.

In einer anderen 10,5 *mm* weiten Bürette flossen, nachdem 25 *cc* abgelaufen waren, in 3 Minuten 0,19 *cc* nachträglich zusammen.

Zum Filtriren unter Druck empfiehlt B. F. Davenport**) den Trichter mit einer Glasplatte von circa 20 *cm* Durchmesser und 3—4 *cm* Dicke zu bedecken, an welche auf der unteren Seite eine ziemlich dicke Gummiplatte von gleichem Durchmesser aufgeleimt ist. Durch beide Platten geht in der Mitte eine Oeffnung, durch die eine mit einem kleinen Gebläse verbundene Röhre führt, welche dazu dient einen kräftigen Luftstrom einzublasen. Die dicke Glasplatte wird ihres Gewichtes halber doch nicht emporgehoben. Damit der Luftstrom die Flüssigkeit nicht direct trifft und sie dann zu sehr aufwirbelt, ist unter der Oeffnung des Glasrohres eine kleine horizontale Platte angebracht, durch welche der Luftstrom zunächst nach den Seiten gelenkt wird.

Eine Modification der Bunsen'schen Gaslampe hat Robert Muencke***) vorgeschlagen. Eine Abänderung gegen die gewöhnliche Form besteht darin, dass die Oeffnung der Gasausströmungsspitze nicht aus drei Schlitzen besteht, sondern kreisrund ist, was namentlich den Vortheil hat, dass die Oeffnung leichter gereinigt werden kann und dabei nicht so leicht beschädigt wird. Einen Nachtheil soll diese einfachere Form, die übrigens auch früher schon in Vorschlag gebracht wurde †), nicht haben.

Die wesentlichste Neuerung betrifft die Oeffnungen für den Luftzutritt, die erheblich viel grösser sind, als gewöhnlich, und die Art der Luftregulirung, die durch die höhere oder tiefere Stellung des Brennerrohres bewirkt wird. †)

Es ist hierdurch möglich, sowohl eine hell leuchtende Flamme durch gänzliches Verdecken der Luftzuströmungsöffnungen, als auch

*) Chemiker-Zeitung **8**, 1766.

) Chemical News **49, 53.

***) Nach einer Privatmittheilung des Verfassers.

†) Vergl. diese Zeitschrift **18**, **27** und **19**, 340.

durch allmähliches Freimachen derselben eine ruhige, farblos schliesslich eine stark rauschende Flamme zu erhalten. Die höher tiefere Stellung des Brennerrohres kann sowohl mit Hülfe einer m unteren weiteren Röhre b festverbundenen Schraubenmutter f, Fi bewirkt werden, als auch mit Hülfe einer losen Schraubenmu

Fig. 77. Fig. 78. Fig. 79.

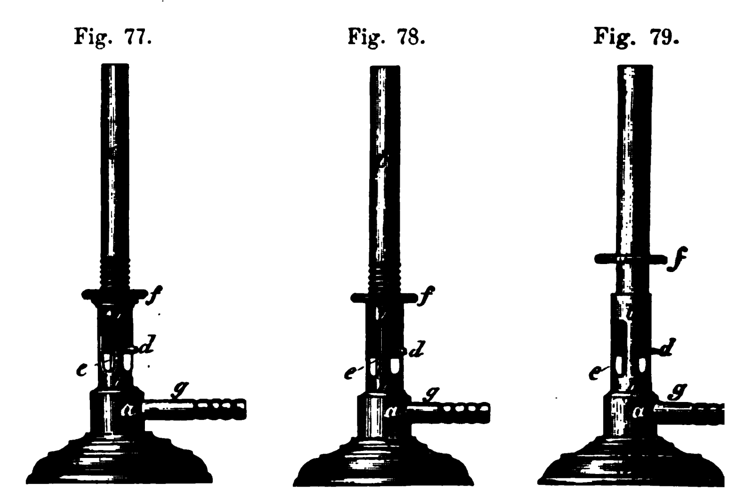


Fig. 78, die sich nur auf das untere Rohr b auflegt und schlie wie Fig. 79 zeigt, auch nur durch einfaches Verschieben des Bre rohres, wobei dieses durch Reibung in dem weiteren, mit den zutrittsöffnungen versehenen Rohre b festgehalten wird.

Zur Entfernung schädlicher oder unangenehm riechender Dä beim Verdampfen von Flüssigkeiten, bringt R. C. Cooley*) übe Schale einen Trichter an, welcher mit einer Wasserluftpumpe in bindung steht.

Wo es zweckmässig erscheint die Dämpfe nicht direct in die ren der Pumpe eintreten zu lassen, schaltet man eine mit Wass füllte Waschflasche dazwischen ein. Will man in einem Kolbe dampfen, so versieht man denselben einfach mit einem doppelt durchbo Stopfen, dessen eine Bohrung ein zur Pumpe führendes Rohr träg durch dessen andere Bohrung ein bis fast auf den Flüssigkeitss reichendes Luftzuleitungsrohr geht.

*) Chemical News **50**, 211.

Zur Aufarbeitung von Uranrückständen empfiehlt Savory*) die sämmtlichen vereinigten Niederschläge von phosphorsaurem Uranoxydammon durch Decantiren auszuwaschen, zur Entfernung des Ammons zu glühen, den Rückstand in starker Salpetersäure in der Wärme zu lösen und, während sich die Flüssigkeit noch auf dem Wasserbade befindet, portionenweise grob zerkleinertes Zinn zuzufügen und zwar etwa halb so viel wie das phosphorsaure Uranoxyd beträgt.

Bringt man das Zinn auf einmal, oder fein vertheilt in die Lösung, so tritt eine heftige Reaction und ein Spritzen der Flüssigkeit ein.

Man dampft nun zur Trockne und kocht mehrmals mit Salpetersäure, die mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt ist, aus, wodurch alles Uran in Lösung geht, während alle Phosphorsäure bei dem Zinnoxyd bleibt. Dampft man die Lösung ein und lässt krystallisiren, so erhält man festes salpetersaures Uranoxyd, dampft man die Lösung ganz zur Trockne und glüht gelinde, so bleibt gelbes Uranoxyd zurück, welches in Essigsäure gelöst werden kann und beim Eindampfen und Erkalten als essigsaures Uranoxyd auskrystallisirt.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Mangans in Ferromanganen und Manganerzen liegt eine Reihe von Abhandlungen vor, welche theils neue Vorschläge enthalten, theils die bereits bekannten Methoden einer Kritik unterwerfen.

I. Methode zur Bestimmung des Mangans durch Ueberführen in Oxyd und Titration desselben.

W. Galbraith**) gründete ein Verfahren auf die Annahme, dass beim Glühen der Nitrate des Eisens und Mangans letzteres als Manganoxyd zurückbleibe.

Er löste das manganhaltige Eisen in Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht, dampfte zur Trockne ein und erhitzte etwa 10 Minuten lang ziemlich stark über einem Bunsen'schen Brenner. Den Rückstand behandelte er entweder wie eine Braunsteinprobe mit oxalsaurem

*) Chem. News **48**, 251.

) Diese Zeitschrift **16, 506.

Natron und Salzsäure und berechnete aus der entwickelten Kohlen: den Mangangehalt, oder er fügte zu dem Rückstand eine gew(Menge schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons, erwärmte mit verdü Salzsäure und titrirte das unoxydirte Eisensalz mit einer Lösung saurem chromsaurem oder übermangansaurem Kali.

W. Hampe**) löste zur Prüfung dieser Methode das Eise einem grossen Porzellantiegel in Salpetersäure, dampfte zur Tro zersetzte die Nitrate zunächst, um Stäuben zu verhüten, auf einem . bade und glühte dann den Rückstand 10—40 Minuten über einem fachen Brenner. Zu den Oxyden wurde eine genau abgewogene M festen schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons gegeben, mehr als ausreic zur Umsetzung des Manganoxydes nach der Gleichung

$$Mn_2O_3 + 2FeO = 2MnO + Fe_2O_3,$$

dann in den bedeckten Tiegel Kohlensäure geleitet, um die Luft : halten, und concentrirte Salzsäure (20 *cc*) zugefügt. Auf diese \ erfolgte beim Erwärmen ohne jede Chlorentwicklung eine rasche L(des Rückstandes, während Stunden dazu erforderlich waren, wenn eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon anwandte, da (letztere die Salzsäure zu weit verdünnt wurde, um auf die gegl(Oxyde schnell einwirken zu können. Die erkaltete Flüssigkeit v in ein Becherglas gespült, auf etwa $^3/_4\,l$ verdünnt und mit Chamä lösung austitrirt.

Nach Hampe erhält man jedoch keine übereinstimmenden richtigen Resultate. Glüht man nicht stark oder anhaltend genug bleibt dem Manganoxyde Superoxyd beigemengt, und man findet zu hohen Mangangehalt; glüht man zu stark, so bildet sich etwas Ma: oxyduloxyd, und der Mangangehalt fällt zu niedrig aus. Diese Me ist daher nicht zu empfehlen.

II. Methoden zur Bestimmung des Mangans durch Ue führen in Superoxyd mittelst einer titrirten Chamäleonlösung.

A. Verfahren von Volhard.

J. Volhard*) benutzte zur Titration des Mangans die Re(seiner Oxydulsalze gegen übermangansaures Kali, welche unter bestim Bedingungen nach der Gleichung verläuft:

$$3MnO + Mn_2O_7 = 5MnO_2.$$

) Chemiker-Zeitung **7, 1103; vom Verfasser eingesandt.

*) Diese Zeitschrift **20**, 279.

C. Meineke*) hat dieses Verfahren neuerdings geprüft und hierbei gefunden, dass zur Erzielung genauer Resultate die Beachtung folgender Punkte erforderlich ist.

Während Volhard es für ausreichend erachtet, die zu titrirende Manganlösung mit etwa 1 *g* Zinkvitriol zu versetzen, hat Meineke die Beobachtung gemacht, dass diese Menge, wenigstens bei manganreichen Substanzen, nicht genügt, um mit Chamäleonlösung ein von Oxydul freies Superoxyd zu erhalten.

1,1822 *g* eines künstlich dargestellten, oberflächlich gebräunten kohlensauren Manganoxyduls wurden in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure auf dem Sandbade möglichst vollständig abgeraucht; von der mit etwas Zinkoxyd neutralisirten, auf 250 *cc* verdünnten und alsdann klar abgegossenen Lösung wurden je 50 *cc* nach Zusatz verschiedener Mengen schwefelsauren Zinkoxyds mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, von der 1 *cc* 2,745 *mg* Mangan entsprach, mit folgenden Ergebnissen titrirt:

Lösung		ZnO, SO_3		Chamäleonlösung		Mn
50 *cc*	und	1 *g*	erforderten	37,5 *cc*,	entsprechend	43,54 %
50 «	«	10 «	«	38,0 «	«	44,11 «
50 «	«	20 «	«	38,35 «	«	44,51 «
50 «	«	30 «	«	38,4 «	«	44,54 «

Die Gewichtsanalyse hatte 44,49 % Mn ergeben.

Meineke hält es daher für geboten, der zu titrirenden Lösung stets mindestens 25—30 *g* schwefelsaures Zinkoxyd hinzuzufügen.

Nach Volhard soll die zu titrirende Lösung nur geringe Mengen Chlor, höchstens $^1/_2$ *g* im Liter, enthalten und bei höherem Chlorgehalt ein Abrauchen derselben mit Schwefelsäure stattfinden.

Meineke hat nun gefunden, dass die Gegenwart von Chloriden nicht ängstlich vermieden zu werden braucht, wie folgende Versuchsreihe zeigt:

Als Probeflüssigkeit diente eine Manganchlorürlösung, welche durch wiederholtes Abdampfen auf dem Wasserbade von freier Salzsäure möglichst befreit wurde; 50 *cc* derselben enthielten, der gewichtsanalytischen

---

*) Mittheilungen aus der amtlichen Lebensmittel-Untersuchungs-Anstalt u. chemischen Versuchsstation zu Wiesbaden über die Thätigkeit in dem Jahre 1883/84, herausgeg. von C. Schmitt, Verlag von R. Friedländer & Sohn, Berlin, 1885, pag. 63; vom Herausgeber eingesandt. — Repert. der analyt. Chemie 5, 1.

Bestimmung gemäss, 0,1500 *g* Mn. Der Wirkungswerth **der Cham**
lösung war 1 *cc* = 17,240 *mg* krystallisirter Oxalsäure = **4,515 *m***
Zur Ausführung der einzelnen Versuche wurden **je** 100 *cc* **Manganch**
lösung zunächst ohne, alsdann nach Zusatz von je 2, 5, 15, 20 *cc*
säure von 1,196 specifischem Gewicht mit Zinkoxyd **neutralisirt, auf** 5
aufgefüllt und davon je 250 *cc* nach Zusatz von 30 *g* **schwefels**
Zinkoxyd und 2 Tropfen Salpetersäure titrirt. **Zur Titrirung gela**
also:

50 *cc* Mn Cl	+ 0 *cc* H Cl und erforderten	33,3 *cc* KO, Mn_2O_7	= 0,1503
50 « «	+ 1 « « « «	33,4 « «	= 0,1508
50 « «	+ $2^1/_2$ « « « «	33,3 « «	= 0,1503
50 « «	+ 5 « « « «	33,4 « «	= 0,1508
50 « «	+ $7^1/_2$ « « « «	33,4 « «	= 0,1508
50 « «	+ 10 « « « «	33,5 « «	= 0,1512

Wie man aus diesen Versuchen ersieht, ergibt sich bei dei
trächtlichen Zusatz von 10 *cc* Salzsäure, also bei Gegenwart von ung
14 *g* Chlor im Liter der titrirten Lösung, gegenüber der Gewichtsa
nur ein Plus von 1,2 *mg*.

Bezüglich der Endreaction der Titrirung und des chemischen
haltens des Niederschlags theilt Meineke Beobachtungen mit, w
von den Angaben Volhard's abweichen.

Lässt man in eine durch Zinkoxyd neutralisirte, ein Zinksa
Ueberschusse enthaltende, klare, heisse Manganoxydullösung eine L
von übermangansaurem Kali einfliessen, so ist der zunächst entste
Mangansuperoxydniederschlag nicht frei von Manganoxydul. Je w
die Fällung fortschreitet und hierdurch die Lösung sauer wird, t
neue Mengen von übermangansaurem Kali auch mit diesem Ma
oxydule in Wechselwirkung, sehr fein vertheilte Niederschläge bil
welche sich erst nach heftigerem Schütteln zu compacten Flocken
einigen. Je mehr sich die Fällung ihrem Ende nähert, um so we
Manganoxydul enthält der Niederschlag und um so schneller e
seine Abklärung.

Nach beendeter Fällung, wenn die eben eingetretene Rosafär
der Flüssigkeit das Ende der Titrirung anzeigt, entspricht der Ni
schlag in seiner Zusammensetzung dem Mangansuperoxyd.

Die Rosafärbung bleibt wohl einige Zeit bestehen, Volha
Angabe jedoch, dass die Färbung auch bei mehrtägigem Stehen,
anhaltendem Schütteln und bei Digestion in gelinder Wärme sicl

halte, hat Meineke nicht bestätigt gefunden. Es entfärbten sich vielmehr bei allen Versuchen die Lösungen bereits nach wenigen Minuten. Fügt man nunmehr auf's Neue Chamäleonlösung hinzu und digerirt auf dem Wasserbade, so findet unter Sauerstoffentbindung wiederum Entfärbung statt. In dieser Weise fortfahrend, hat Meineke wiederholt 30 % mehr übermangansaures Kali, als zur vollständigen Fällung erforderlich waren, verbraucht, bis die Rothfärbung dauernd bestehen blieb.

A. Ledebur*) theilt mit, dass man auf westdeutschen Eisenwerken die Volhard'sche Methode dadurch zu vereinfachen suche, dass man die salzsaure, eisenhaltige Manganlösung, ohne Abrauchen mit Schwefelsäure, mit Zinkoxyd fällt und, ohne den Eisenniederschlag abzufiltriren, mit Chamäleonlösung titrirt. Ledebur erhielt jedoch bei Anwendung der in dieser Weise abgeänderten Methode regelmässig Abweichungen von mehreren Procenten.

Meineke**) bestätigt diese Angaben Ledebur's; auch er fand statt 100, in der Regel 96—98 %, oft auch noch weniger Mangan. Der Grund liegt darin, dass man mit einer stets neutralen Lösung arbeitet, da die durch die Zersetzung des Manganchlorürs durch übermangansaures Kali frei werdende Salzsäure sofort durch das im Ueberschuss vorhandene, in der Flüssigkeit fein vertheilte Zinkoxyd gebunden wird, und zwar um so leichter, je grösser dieser Ueberschuss ist. Es folgt hieraus, dass man nach dem eben erwähnten Verfahren gleichfalls genaue Resultate erhalten muss, wenn man mit Zinkoxyd so genau neutralisirt, dass ein Ueberschuss davon nicht vorhanden ist, da das im Niederschlage enthaltene Eisenoxyd frei werdende Salzsäure in weit schwächerem Grade absorbirt.

Diese Folgerungen werden durch folgende Versuche bestätigt:

1) a. 50 *cc* einer Chamäleonlösung, mit Salzsäure reducirt, alsdann mit grösster Vorsicht mit Zinkoxyd neutralisirt und mit derselben Chamäleonlösung titrirt, erforderten 33,3 und 33,4 *cc* statt der theoretisch erforderlichen 33,33 *cc*.

   b. Als die Neutralisation mit einem grossen Ueberschuss von Zinkoxyd ausgeführt wurde, war die Titration bei 2 Versuchen schon mit 31,3, resp. 30,5 *cc* beendet.

2) a. 50 *cc* schwefelsaures Manganoxydul, für sich titrirt, erforderten bei 2 Versuchen 35,4 *cc* Chamäleonlösung.

*) Chemiker-Zeitung 8, 927.

**) A. a. O.

b. 50 *cc* schwefelsaures Manganoxydul, angesäuert und vorsicht möglichster Vermeidung eines Ueberschusses von Zinkoxy tralisirt, erforderten bei 2 Versuchen ebenfalls 35,4 *cc*.
c. 50 *cc* schwefelsaures Manganoxydul, angesäuert und nach von Eisenlösung*) mit möglichster Vermeidung eines Zin überschusses neutralisirt, erforderten wieder 35,4 *cc*.
d. 50 *cc* schwefelsaures Manganoxydul, angesäuert und nach von Eisenlösung mit einem mässigen Ueberschusse von Zi neutralisirt, erforderten 34,95 *cc*.
e. 50 *cc* schwefelsaures Manganoxydul, angesäuert und mit grossen Zinkoxydüberschusse neutralisirt, erforderten 33,5 c
f. 50 *cc* schwefelsaures Manganoxydul, angesäuert und nach von Eisenlösung ebenfalls mit einem grossen Ueberschus Zinkoxyd neutralisirt, erforderten 34,0 *cc*.

Die Mengen der Zinkoxydüberschüsse konnten natürlich n nähernd geschätzt werden.

Aus obigen Versuchen geht hervor, dass ein Minderverbra übermangansaurem Kali, also ein zu niedriges Resultat in unmitte Zusammenhange mit dem Vorhandensein von ungelöstem Zinkoxyd dass aber die Gegenwart eines Eisenniederschlages das Resulta oder nur unbedeutend beeinflusst.

In Berücksichtigung der grossen Vorsicht, welche bei der Ne sation beobachtet werden muss, dürfte diese Modification als kei besserung der Volhard'schen Methode zu betrachten sein.

B. Verfahren von Särnström.

Um die langwierige Trennung des Eisens vom Mangan vor Titrirung mit Chamäleonlösung zu vermeiden, versetzt C. G. S ström**) die salzsaure Lösung, welche alles Mangan als Oxyd alles Eisen als Oxydsalz enthalten muss, so lange mit doppelt-k saurem Natron, als noch Kohlensäure entweicht und titrirt nu ohne den entstandenen Eisenniederschlag abzufiltriren, mit Cham lösung bis zur Röthung der für 1 *g* Eisen auf etwa 200 *cc* gebr Flüssigkeit.

---

*) Als Eisenlösung kam bei diesen Versuchen eine Lösung von manganfreiem, schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak in solcher Menge z wendung, dass stets etwa 0,8 *g* Eisen vorhanden waren.

) Diese Zeitschrift **22, 84.

W. Hampe*) macht nun darauf aufmerksam, dass wegen des bei Ferromanganen und ähnlichen Substanzen sehr beträchtlichen Eisenniederschlags sich bei dem Verfahren von Särnström die Farbe der Flüssigkeit schwieriger wahrnehmen lasse, als bei demjenigen von Volhard, wo nur der Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat zugegen ist. Die Klärung zwischen zwei Chamäleonzusätzen erfordert ferner eine unverhältnissmässig lange Zeit; auch verschwindet zuletzt die Chamäleonfarbe nur sehr langsam, so dass man Stunden gebraucht, ehe man mit der Titration zu Ende kommt. Der langsame Verlauf der Reaction wird wohl durch zwei Ursachen veranlasst. Einmal reisst das beim Uebersättigen mit doppelt-kohlensaurem Natron ausfallende basische Eisensalz Manganoxydul mit nieder, das in dieser unlöslichen Form nur langsam auf das später zugesetzte übermangansaure Kali einwirkt; ferner fällt Chamäleonlösung aus der mit doppelt-kohlensaurem Natron übersättigten Manganlösung zuerst oxydulhaltiges Superoxyd, das gleichfalls erst allmählich auf Kosten des nach und nach zugefügten Permanganats in reines Superoxyd übergeht. Fehler können weiter leicht dadurch entstehen, dass das kohlensaure Doppelsalz des Mangans rasch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und dass ferner die aus manchen Ferromanganen etc. beim Lösen in Salzsäure entstehenden Kohlenwasserstoffverbindungen nur schwierig durch Kochen mit Salpetersäure so vollständig zerstört werden, um auch in alkalischer Lösung nicht mehr im Stande zu sein, auf Chamäleonlösung einwirken zu können.

Hampe hält daher die Methode von Särnström für nicht empfehlenswerth.

C. Verfahren von Schöffel und Donath.

Ed. Donath**) hat vorgeschlagen, in die heisse, mit kohlensaurem Natron stark alkalisch gemachte Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt die neutrale Lösung des Mangansalzes einfliessen zu lassen.

Die Ausführung schreiben Rud. Schöffel und Ed. Donath***) folgendermaassen vor:

Man wiegt 1—2, resp. 3—4 *g* der zu untersuchenden Substanz — je nach dem zu erwartenden Gehalte an Mangan — ab, löst in einem

*) A. a. O.

) Diese Zeitschrift **22, 245.

***) Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen **31**, 229. — Chemiker-Zeitung **7**, 587.

Kölbchen in kochender Salzsäure, setzt nach dem Erkalten der] eine Messerspitze chlorsaures Kali zu und kocht bis zum Versch' des Chlorgeruchs. Ist die Flüssigkeit zu stark sauer, so dampi sie auf ein kleineres Volumen ein und stumpft die freie Säure mi Auflösung von kohlensaurem Natron ab. Die so erhaltene Lösun in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen (100 *cc*) gebrac einen anderen 700—800 *cc* fassenden Kolben bringt man 50- einer gesättigten Auflösung von kohlensaurem Natron*), setzt 500 *cc* destillirtes Wasser zu und erhitzt zum Kochen. Man füg ein dem voraussichtlichen Mangangehalte entsprechendes Volumei mäleonlösung**) zu und lässt aus einer Bürette die Probelösung la und gleichmässig in den Kolben unter fortwährendem Umschwenke fliessen, bis der Farbenton beträchtlich schwächer geworden ist. S überlässt man den Kolbeninhalt 1—$1^1/_2$ Minuten der Ruhe, w der Niederschlag sich rasch absetzt, und eine genügend scharfe theilung ermöglicht wird. Durch weiteres tropfenweises Einfliessei der Probelösung, abwechselnd mit Absitzenlassen bis zur völligei färbung, beendet man die Titration.

W. Hampe***) hat die Schöffel-Donath'sche Methode Prüfung unterworfen und gefunden, dass sie auf einer unrichtigen \ setzung basirt.

Es scheidet sich nämlich bei dem Eintröpfeln der Mangan in die alkalische Chamäleonlösung kein oxydulfreies Superoxyd al dern es entsteht sofort kohlensaures Manganoxydul, welches als licher Körper nur allmählich durch das übermangansaure Kali oxydirt wird, und zwar um so langsamer, je weniger von letztere handen ist.

Man kann sich von der Richtigkeit des Gesagten durch den /

---

*) Die Lösung von kohlensaurem Natron darf natürlich selbst beim] Chamäleonlösung nicht reduciren. Schöffel und Donath stellen dieselt indem sie käufliches, doppelt-kohlensaures Natron erhitzen, das so erhaltei bonat in möglichst wenig Wasser in einem Kolben lösen, zum Sieden er und dann so lange Chamäleonlösung zusetzen, bis die Flüssigkeit auch b terem Kochen schwach rosa gefärbt bleibt. Die Lösung wird in gut verschlc Gefässen aufbewahrt; sie entfärbt sich zwar nach einiger Zeit von selbst, aber dann nicht weiter auf Chamäleonlösung ein.

**) Die Menge der Chamäleonlösung soll so bemessen sein, dass wen der dritte Theil der Probelösung zur Verwendung kommt.

***) A. a. O.

schein überzeugen. Setzt man zu der verdünnten Sodalösung*) nur so viel Chamäleonlösung, dass sie blass oder deutlich rosa gefärbt erscheint, und lässt man nun einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Manganoxydul in die siedend heisse Flüssigkeit fallen, so sieht man in derselben einen weisslichen Niederschlag von kohlensaurem Manganoxydul entstehen, der darin niedersinkt und erst allmählich sich bräunt in dem Maasse, als er mit immer neuen Theilen der Flüssigkeit in Berührung kommt und übermangansaures Kali vorfindet. Unter den obwaltenden Umständen hat das entstehende Mangansuperoxyd auch volle Gelegenheit, seine Neigung zur Bindung von Manganoxydul zu befriedigen. Es entsteht wohl zunächst die Verbindung $MnO, 5 MnO_2$, die zur gänzlichen Ueberführung in Superoxyd durch übermangansaures Kali längere Zeit bedarf. Auf diese Weise kommt es, dass man zur Entfärbung eines abgemessenen Chamäleonquantums nach dem Schöffel-Donath'schen Verfahren stets erheblich mehr salpetersaures Manganoxydul aufwenden muss, als der Gleichung $3 MnO + Mn_2O_7 = 5 MnO_2$ entspricht. Lässt man zwischen den einzelnen Zusätzen der Mangansalzlösung nicht mehr Zeit verfliessen, als gerade zum Aufkochen und Klärenlassen erforderlich ist, was hier schneller erfolgt, als bei der Särnström'schen Methode, so gebraucht man am meisten Mangansalz, bis die Flüssigkeit farblos wird; macht man längere Pausen, während welcher man erhitzt, so gebraucht man etwas weniger.

Fügt man nach gerade eingetretener Entfärbung wieder Chamäleonlösung zu, kocht auf und lässt absitzen, so verschwinden die ersten kleinen Portionen verhältnissmässig rasch, bald aber immer langsamer, erst nach 2—4 stündigem Kochen, bis dann schliesslich die Farbe stehen bleibt; jetzt entspricht die gesammte Menge der verbrauchten Chamäleonlösung dem angewandten Mangan wenigstens annähernd. Aber selbst wenn vollständige Uebereinstimmung stattfände, hätte das Zurücktitriren doch keinen praktischen Nutzen, da es zu viel Zeit in Anspruch nimmt.

*) Hampe befreit die Sodalösung von organischen Substanzen, indem er die concentrirte Lösung mit etwas mehr Chamäleonlösung kocht, als zur Zerstörung derselben erforderlich ist. Die Flüssigkeit nimmt dann in Folge der Bildung von mangansaurem Natron eine grüne Färbung an, wird jedoch beim Erkalten wieder roth. Der Ueberschuss an übermangansaurem Kali lässt sich durch Zusatz von wenig schwefelsaurem Eisenoxydul beseitigen; man filtrirt die farblose Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage durch ausgeglühten Asbest ab.

C. Meineke*) bestätigt die Angaben Hampe's; auch er nach der Schöffel-Donath'schen Methode zu niedrige Wer

D. Verfahren von Meineke.

C. Meineke**) schlägt als Modification der Volhard'sch thode vor, die mit Zinkoxyd neutralisirte Manganoxydullösung i messene, überschüssige Chamäleonlösung einzutragen und den Uebe an letzterer zu bestimmen.

Je nach dem Gehalt der zu untersuchenden Substanz werden mehrere Gramme in Salzsäure gelöst und, wenn erforderlich, mit saurem Kali oxydirt. Bei Untersuchung von Eisenproben wird d saure Lösung zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe vor der Ox zur Trockne abgedampft, nochmals mit Salpetersäure abgeraucl Rückstand mit Salzsäure wieder aufgenommen und die Lösung Zersetzung der Nitrate digerirt. Der aus grauem Eisen zurückbl Graphit ist ohne merklich reducirenden Einfluss auf übermanga Kali.

In der Zwischenzeit werden in einem $^1/_2$ Liter Kolben 25 schwefelsaures Zinkoxyd in kaltem Wasser gelöst und hierzu e Oxydation des vorhandenen Mangans mehr als ausreichende Anza Cubikcentimetern einer titrirten Chamäleonlösung gegeben.

In die so vorbereitete Fällungsflüssigkeit wird die mit Zi neutralisirte Manganchlorürlösung sammt dem Eisenniederschlage lich und unter öfterem Umschwenken eingetragen.

Nachdem nunmehr bis zur Marke aufgefüllt und der Kolbe gut gemischt worden ist, wird durch Asbest filtrirt und in 250 klaren Lösung der Ueberschuss an übermangansaurem Kali be

Das Zurückmessen des Chamäleonüberschusses geschieht mittel monchlorürs***), dargestellt durch Auflösen von 15 *g* Antimono 300 *cc* Salzsäure von 1,19 specifischem Gewicht und Auffüllen mit auf 1 *l*. Es ist nicht erforderlich, dass der Antimongehalt dies sung bekannt ist, sondern es genügt, den Wirkungswerth im Ve mit der zur Verwendung kommenden Chamäleonlösung festzustell diesem Zwecke werden 25 *cc* Antimonchlorür abgemessen und na satz von 35 *cc* Salzsäure und 250 *cc* Wasser mit Chamäleonlösu

*) A. a. O.

**) Repert. f. analyt. Chemie 3, 337; ferner a. a. O.

***) Vergl. F. Kessler, diese Zeitschrift 18, 5.

zur eben eintretenden Röthung titrirt. Diese Endreaction ist mit vollkommener Schärfe zu erkennen, wenn auch die Färbung nach kurzer Zeit wieder verschwindet.*)

Bei Ausführung der Analyse werden 25 *cc* Antimonchlorür mit 35 *cc* Salzsäure versetzt und hierzu die filtrirten 250 *cc* der Probelösung gegeben. Es ist jetzt ein Ueberschuss an Antimonchlorür vorhanden, dessen Menge wieder durch Chamäleonlösung zurückgemessen wird. Wenn bei der Werthbestimmung der 25 *cc* Antimonchlorür a *cc*, beim Zurückmessen des Antimonchlorürüberschusses b *cc* Chamäleonlösung verbraucht wurden, so ist durch die Differenz a—b der in den abfiltrirten 250 *cc*, durch 2 (a—b) der bei Beginn der Analyse vorhanden gewesene Ueberschuss an Chamäleonlösung direct ausgedrückt.

6 Manganbestimmungen in Erzen sollen nach dieser Methode bequem in $2^1/_2$—3 Stunden ausgeführt werden können; höchstens 1 Stunde mehr würde die gleiche Anzahl von Bestimmungen in Eisen erfordern.

Meineke hat ferner nachgewiesen, dass der bei der eben besprochenen Methode sich ausscheidende Niederschlag in seiner Zusammensetzung dem Mangansuperoxyd entspricht. Versuche über den Einfluss eines grösseren oder geringeren Ueberschusses an Zinkoxyd, sowie eines solchen an übermangansaurem Kali haben gelehrt, dass, während selbst ein grosser Ueberschuss an Chamäleonlösung ohne Einfluss ist, ein grosser Zinkoxydüberschuss das Resultat etwas herabdrückt; die Differenzen betragen aber nur höchstens 1 % des gesammten Mangangehaltes.

III. Bestimmung des Mangans durch Ueberführen in Superoxyd und Titration desselben.

J. B. Hannay**) hat zuerst auf die Fällbarkeit des Mangans in salpetersaurer Lösung mittelst chlorsauren Kalis hingewiesen.

F. Beilstein und L. Jawein***) gründeten dann auf dieselbe Reaction eine Trennung des Mangans vom Eisen.

W. Hampe†) schlägt nun neuerdings vor, das Mangan als Superoxyd aus seiner salpetersauren Lösung durch bromsaures oder chlorsaures

*) Das Verhältniss zwischen Antimonchlorür und übermangansaurem Kali soll sich während mehrerer Wochen unverändert erhalten.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10, 2052.

***) Diese Zeitschrift **19**, 78.

†) A. a. O.

Kali unter geeigneten Verhältnissen auszufällen, den abfiltrirten u
gewaschenen Niederschlag in einer abgemessenen, überschüssigen
einer sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon, de
halt bekannt ist, zu lösen und mit Chamäleonlösung zurück zu t

Versetzt man neutrale Lösungen von salpetersaurem Man
dul mit bromsaurem Kali und erhitzt zum Kochen, so entsteht
dünnten Flüssigkeiten, d. h. in solchen, die nicht über 5 *mg*]
in 1 *cc* enthalten, anfänglich kein Niederschlag; erst wenn die]
keit eine gewisse Concentration erreicht hat, und damit ihr Sie
entsprechend gestiegen ist, zersetzt sich das gebildete bromsaure M
oxydul unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Letzter
sofort, wenn man etwas freie Salpetersäure hinzufügt
treibt Bromsäure aus, auf deren Kosten die Bildung von Manga
oxyd erfolgt.

Chlorsaures Manganoxydul ist beständiger, als das bromsaur
deshalb geben neutrale Lösungen von salpetersaurem Manga
beim Kochen mit chlorsaurem Kali kein Superoxyd. Dies entste
wenn man die Flüssigkeit abdampft und den Rückstand schwach
Auch bei Gegenwart freier Salpetersäure erfolgt in verd
siedenden Lösungen von salpetersaurem Manganoxydul auf Zus
chlorsaurem Kali keine Ausscheidung von Superoxyd, dagegen s
hinreichend concentrirten, indem grüne Dämpfe von chloriger Sä
weichen. Bisweilen zersetzen sich diese Dämpfe im Halse des Kö
unter schwacher Verpuffung mit röthlichem Lichte.

Das mit bromsaurem Kali erhaltene Superoxydhydrat ist
schwarz, das mit chlorsaurem Kali gefällte grauschwarz; letzteres
etwas rascher, als ersteres.

Die Bedingungen für eine vollständige Ausfällung des Mang
folgende:

1) Die Menge des chlorsauren oder bromsauren Kalis mu
destens etwa den fünffachen Betrag des vorhandenen Mangans ausm
doch nimmt man, da ein Ueberschuss in keiner Weise schadet,
mässig die 10—20fache Menge. Man gibt die festen Salze in
3 Portionen und Zwischenräumen von etwa 10 Minuten zu der
Flüssigkeit.

2) Die Lösung darf nur Nitrate enthalten. Ist Schwefelsä
gegen, so bleibt eine beträchtliche Menge des Mangans als schwefe

Manganoxyd in Lösung. Selbst Einkochen mit überschüssigem Salpeter, Verdünnen und abermaliges Eindampfen unter erneutem Zusatze von chlorsaurem oder bromsaurem Kali bewirkt keine völlige Ausscheidung.

3) Der Gehalt der zu fällenden Lösung an freier Salpetersäure beträgt am besten nur einige Cubikcentimeter, schon um die Flüssigkeit nicht unnöthiger Weise zu verdünnen. Doch beeinträchtigt selbst ein erheblicher Ueberschuss sehr starker Salpetersäure die Vollständigkeit der Ausfällung nicht wesentlich. Ueber 2,5 *mg* Mangan wurden in solchen Fällen niemals im Filtrate vom Superoxyde gefunden.

4) Die Flüssigkeit muss, namentlich bei Anwendung von chlorsaurem Kali, sehr concentrirt sein.

5) Nach dem Zusatze der letzten Portion des Chlorats oder Bromats hat man die Flüssigkeit mindestens $1^1/_2$ Stunden lang zu kochen, oder, da sie leicht stösst, doch auf einer der Siedehitze nahe kommenden Temperatur zu erhalten. Die Entwicklung von chlor- resp. bromhaltigen Dämpfen hat dann so gut wie aufgehört.

Werden diese Bedingungen genau eingehalten, so finden sich nur ausnahmsweise Spuren von Mangan als Uebermangansäure im Filtrate. In den meisten Fällen lässt sich in demselben kein Mangan nachweisen, selbst nicht durch Eindampfen der Filtrate mit überschüssiger Phosphorsäure bis zur Syrupconsistenz und Erhitzen mit etwas Salpeter, obwohl diese Reaction die empfindlichste ist, welche es überhaupt auf Mangan gibt.

Ist neben salpetersaurem Manganoxydul salpetersaures Eisenoxyd zugegen, so fällt eisenoxydhaltiges Superoxydhydrat*), und zwar enthält dasselbe um so mehr Eisen, je stärker dieses bereits in der ursprünglichen Lösung vorwaltete; auch ist der Eisengehalt des Niederschlags grösser, wenn dieser durch bromsaures Kali hervorgerufen wurde, als wenn die Fällung durch chlorsaures Kali erfolgte.

Zur Ausführung der Methode löst Hampe 1 *g* des Eisens oder Ferromangans in einem langhalsigen Kolben**) in 20 *cc* Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht auf, ohne Zusatz von Wasser, um gleich eine concentrirte Flüssigkeit zu erhalten. Das Lösen erfordert $^1/_4$ bis höchstens $^1/_2$ Stunde, je nachdem das Eisen mehr oder weniger fein

*) Vergl. Beilstein und Jawein, a. a. O.

**) Inhalt des Bauches etwa 300 *cc*, Länge des Halses etwa 14 *cm*.

vertheilt ist. Zu der Lösung fügt man auf 2 oder 3 mal 8—10
chlorsaures oder bromsaures Kali und lässt nach jedem Zus
Flüssigkeit etwa 10 Minuten lang aufkochen, wobei reichliche
von chlor- resp. bromhaltigen Dämpfen entweichen. Nachdem di
Portion des chlorsauren resp. bromsauren Kalis zugegeben ist, läs
das Kölbchen noch mindestens $1^1/_2$ Stunden heiss stehen; hierl
mindert sich das Volumen durch Abdampfen auf etwa die Hälfte.
Ablauf dieser Frist verdünnt man mit heissem Wasser, filtrirt
ein Asbestfilter*) und wäscht den Niederschlag vollständig aus. I
Abfiltriren muss man sich aber hüten, den Niederschlag durch
Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe zu vertheilen, weil e
trübe filtrirt. Aus diesem Grunde darf man auch den stets
Wandungen des Fällgefässes haftenden bräunlichen Ueberzug ni
reiben. Man umgeht dies, indem man nun in dem Lösung
wieder die Titration ausführt.

Zu diesem Zweck wird der völlig ausgewaschene Niederschlag
dem Asbeste mittelst eines starken Platindrahts durch das T
rohr quantitativ in den Kolben zurückgebracht. Nachdem m
sammengeballte Stücke des Asbests mit einem rund geschmolzene
stabe zerdrückt hat, wirft man etwas doppelt-kohlensaures Natron
Kolben und fügt nun verdünnte Schwefelsäure zu, so dass die entwei
Kohlensäure die Luft aus dem Kolben verdrängt. Dann lässt m
einer Bürette eine zur Umsetzung des vorhandenen Mangansup
mehr als genügende Menge einer Lösung von schwefelsaurem Ei
dul-Ammon einlaufen, verschliesst den Kolben mit einem Kautschu
und erwärmt auf dem Sandbade unter öfterem Umschütteln.
der braunschwarze Niederschlag völlig verschwunden ist, kühlt m
Kolbeninhalt ab und titrirt mit Chamäleonlösung zurück. Die
oxydul-**) und die Chamäleonlösung sind möglichst gleichwertl
stellen.

---

*) Zur Anfertigung des Asbestfilters verwendet man Asbest von f
Beschaffenheit, welchen man zuvor mit Salzsäure auskocht, mit Wasser au
und dann ausglüht.

**) Die Eisenoxydullösung bereitet man, indem man eine entspr
Menge schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon unter Zufügen von 10 *cc* conce
Schwefelsäure in Wasser löst und auf 1 *l* auffüllt. Zur Aufbewahrung der
oxydullösung empfiehlt sich das von R. Fresenius (Quant. Analyse 6
Bd. 1, p. 290) für Zinnchlorür angegebene Standgefäss.

Nach Hampe kann ein Chemiker nach dieser Methode 6 Proben in einem Tage untersuchen. Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen sind sehr zufriedenstellend.

F. Williams*) hat vorgeschlagen, das Mangan in Spiegeleisen in der Weise zu bestimmen, dass man den mittelst chlorsauren Kalis aus der salpetersauren Lösung gefällten Niederschlag von Mangansuperoxyd in einer bekannten Menge Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure löst und den Oxalsäureüberschuss maassanalytisch bestimmt.

G. C. Stone**) theilt nun mit, dass nach seinen Versuchen der Niederschlag nicht aus reinem Superoxyd bestehe, sondern constant nach der Formel $10\,MnO_2, MnO$ zusammengesetzt sei.

Diese Angaben Stone's werden von J. B. Mackintosh***) dahin berichtigt, dass sich Mangansuperoxyd bilde und nicht ein Niederschlag von der Formel $10\,MnO_2, MnO$. Er empfiehlt nur, um die Reaction sicher zu beenden, allmählich und abwechselnd chlorsaures Kali und Salpetersäure hinzuzufügen, bis die Bildung von gelben Dämpfen nicht mehr beobachtet wird.

Nach den Angaben von C. Meineke†) fällt aus eisenfreien und eisenarmen Lösungen chlorsaures Kali Superoxyd; bei Gegenwart grosser Eisenmengen dagegen werden stets oxydulhaltige Niederschläge erhalten und in Folge dessen zu geringe Werthe für den Mangangehalt gefunden.

IV. Bestimmung des Mangans durch Ueberführen in saures phosphorsaures Manganoxyd und Titration desselben mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon.

Barreswil††) fand zuerst, dass beim Erhitzen von syrupförmiger Phosphorsäure mit Manganverbindungen eine violette Masse entstehe, wenn jene Verbindungen reicher an Sauerstoff sind, als Manganoxydul, oder etwas Salpeter hinzugefügt wird. Die Intensität der Färbung,

---

*) Transactions of the american institute of mining engineers **10**, 100.

) Engin. a. Min. J. **35, 318. — Berg- und Hüttenm. Ztg. **42**, 442.

***) Transactions of the american institute of mining engineers **12**, 79; vom Verfasser eingesandt.

†) A. a. O.

††) Journ. f. prakt. Chemie **71**, 317.

welche von phosphorsaurem Manganoxyd herrührt, reicht aus, u
0,1 *mg* Mangan durch diese Reaction zu erkennen.

Diese Beobachtung wurde von H. Rose*) und Fr. v. Kol
bestätigt und verwerthet.

W. Hampe***) gründet nun auf die intensive Farbe des pl
sauren Manganoxyds und seine leichte Reducirbarkeit durch Ei
dulsalze bei Gegenwart von überschüssiger Phosphorsäure eine M
zur titrimetrischen Bestimmung des Mangans.

Zwei Wege lassen sich zur Ueberführung des Mangans in pl
saures Manganoxyd einschlagen, nämlich:

a. Erzeugung von Manganoxyd oder Superoxyd und Behande
selben mit Phosphorsäure.

b. Oxydation von phosphorsaurem Manganoxydul durch Salpe

Im ersten Falle löst man 0,25—1 *g* der Eisenmanganlegi
10—20 *cc* Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht in einer be
Porzellanschale auf, fügt der Lösung etwa 2 *g* festes salpetersau
mon zu, spritzt das Deckglas ab und dampft auf dem Wasserb
Trockne. Nunmehr entfernt man aus letzterem das Wasser, so
als Luftbad wirkt und zersetzt durch langsam gesteigerte Tem
allmählich die Nitrate. Sodann erhitzt man die Schale noch ku
mässig (also nicht bis zum Glühen) über einer einfachen Gas
bis keine Spur von rothen Dämpfen mehr entweicht und die
Reste von salpetersaurem Ammon völlig entfernt sind. Die gan
ration lässt sich bei genügender Vorsicht ohne jeden Verlust dur
stäuben von Oxyden ausführen und erfordert vom Lösen an etw
Stunden. Der Zusatz von salpetersaurem Ammon hat einen do
Zweck. Das Salz soll allen beim Lösen des Eisens hinterbli
Kohlenstoff, sowie die daraus entstandenen Verbindungen verb
also eine mögliche Reduction der entstehenden Oxyde verhindern
aber auch sollen letztere durch die Zersetzung und Verdampfu
salpetersauren Ammons in möglichst poröser, lockerer Beschaffenh
sultiren, damit sie in Phosphorsäure rascher löslich sind, als es d
ist bei den dichten, harten Stücken, in denen die Oxyde des
und Mangans beim Erhitzen ihrer Nitrate für sich zurückbleiben

*) Ann. d. Phys. u. Chem. **105**, 289.
) Journ. f. prakt. Chemie **76, 415.
***) A. a. O.

Man gibt zu dem Gemenge von Eisenoxyd, Manganoxyd und -superoxyd 15—40 *cc* (je nach der angewandten Eisenmenge) reine Phosphorsäure vom specifischen Gewicht 1,70, zerreibt die Oxyde möglichst mittelst eines dicken, rund geschmolzenen Glasstabes, legt ein Deckglas über und stellt die Porzellanschale wieder auf ein leeres Wasserbad, das auf etwa 140° C. erhitzt wird. Die Oxyde lösen sich allmählich auf, wobei die prachtvoll violette Farbe des phosphorsauren Manganoxyds immer schöner und intensiver hervortritt. Von Zeit zu Zeit rührt man um und zerdrückt noch vorhandene Klümpchen der Oxyde, um die Auflösung zu befördern. Sehr schnell geht dieselbe nicht von statten; circa 6 Stunden sind dazu erforderlich, oft auch noch längere Zeit, bis zu 10 Stunden. Erheblich über 140° C. darf die Temperatur hierbei nicht gesteigert werden, weil sonst metaphosphorsaures Manganoxyd*) entsteht, das sich weder in Wasser, noch in Säuren löst.

Das Bedeckthalten der Schale ist nothwendig, um Staub abzuhalten, der reducirend wirken würde.

Zeigen sich beim Umrühren der tief violetten Masse mit dem Glasstabe keine ungelösten, schwarzen Körnchen mehr, so lässt man erkalten, gibt etwa 300—400 *cc* Wasser hinzu, worin sich die zähe Masse beim Umrühren klar auflöst, und titrirt in der Schale mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon**), welche in 1 *l* 10 *cc* concentrirte Schwefelsäure enthält, bis die Purpurfarbe verschwunden ist, und die Flüssigkeit farblos erscheint. Statt dessen kann man auch einen Ueberschuss an Eisenoxydulsalzlösung zusetzen und mit Chamäleonlösung zurücktitriren.

Will man den zweiten Weg einschlagen, so setzt man zu der concentrirten, sauren Lösung der zu untersuchenden Substanz in einer Porzellanschale 10—40 *cc* Phosphorsäure von 1,70 specifischem Gewicht, dampft zunächst auf dem Wasserbade ein und, wenn kein Spritzen mehr zu befürchten ist, auf dem Luftbade, bis die Masse eine syrupförmige Beschaffenheit angenommen hat und Salzsäure oder Schwefelsäure ausgetrieben sind. Nachdem die Schale etwas erkaltet ist, fügt man 0,5—1 *g* zerriebenen Salpeter hinzu, rührt ihn mit einem Glasstabe in die zähe Flüssigkeit, erhitzt etwa $^1/_2$ Stunde auf circa 140° C. und gibt dann nochmals eben so viel Salpeter hinzu. Nunmehr wird das Erhitzen

*) Hat sich durch unvorsichtiges Erhitzen diese blassrothe Verbindung gebildet, so ist die Analyse verdorben.

**) Die Eisenoxydulsalzlösung lässt sich nicht durch Oxalsäure ersetzen.

auf dem leeren Wasserbade bei etwa 140° so lange **fortgesetzt*** keine salpetrige Säure mehr entweicht und auch der Geruch nacl petersäure unmerklich geworden ist. Erstere muss auf das Sorgfä entfernt werden, da sie bei Verdünnung der eingedampften Mas: Wasser auf das phosphorsaure Manganoxyd reducirend wirkt; eir solut vollständige Beseitigung der Salpetersäure ist dagegen nicht dingt nothwendig, weil in kalter, verdünnter Lösung Salpetersäure auf Eisenoxydulsalz einwirkt. Mit besonderer Vorsicht muss aber rend des Eindampfens jede Spur organischen Staubes abgehalten w Die Titration geschieht wie oben beschrieben.

Die mitgetheilten Beleganalysen lehren:

1. Dass nach dem zuerst beschriebenen Verfahren, Lösen c Manganoxyd und -superoxyd übergeführten Mangans in Phosphor: stets sichere und gute Resultate erzielt werden.

2. Dass das andere Verfahren nicht die gleiche Sicherheit bietet. hat kein sichtbares Merkmal für die vollendete Oxydation sämmtl phosphorsauren Manganoxyduls zu Oxydsalz. Auch lässt sich di petrige Säure nicht leicht vollständig beseitigen. So kommt es, man bisweilen nicht unerheblich zu niedrige Resultate erhält. wird deshalb diese Art der Ausführung auf solche Fälle beschrä wo das erste Verfahren nicht eingeschlagen werden kann, also wenn das Untersuchungsobject nur in Salzsäure löslich ist.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs sind neuerdings wied eine grosse Anzahl Arbeiten publicirt worden, die sich auf fast all verschiedenen Methoden beziehen, welche zu diesem Zwecke in schlag gebracht worden sind.

Eine sehr ausführliche Abhandlung hat U. Kreusler**) verö

*) 2—5 Stunden.

) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **31, 207; vom Verfasser einge Diese Abhandlung ist in vieler Beziehung eine Fortsetzung und Erweiteru früher von Kreusler veröffentlichten Arbeit (vergl. diese Zeitschrift **19**, !

licht und ich will, da sie alle Principien bespricht, beim Bericht über dieselbe alle anderen Vorschläge und Erfahrungen an betreffender Stelle mit einreihen.

Zunächst gibt der Verfasser eine ausführliche Kritik der Dumas'schen volumetrischen Methode und macht darauf aufmerksam, dass der Werth derselben vor allem in ihrer absolut allgemeinen Anwendbarkeit beruht, wodurch sie berufen ist, als Normalmethode zur Vergleichung mit anderen Methoden zu dienen; dass für diesen Zweck die etwas grössere Unbequemlichkeit der Ausführung, die der allgemeinen praktischen Anwendung hindernd im Wege steht, nicht in Anschlag gebracht werden dürfe; dass es aber, damit auch ein richtiger Maassstab zur Werthschätzung der anderen Methoden vorliege, darauf ankomme die Dumas'sche Methode in der Weise auszuführen, dass sie so genaue Resultate gibt wie irgend möglich.

Die Punkte, die hierbei besonders zu beachten sind, bespricht Kreusler im Einzelnen:

1) Die vollständige Entfernung der Luft aus dem Verbrennungsrohr vor und nach der Verbrennung wird wohl am allgemeinsten durch Kohlensäure ausgeführt; es kommt deshalb in erster Linie auf die Beschaffung möglichst luftfreier Kohlensäure an. Die aus einem Kipp'schen oder ähnlichen Apparate aus gewöhnlichem Marmor und gewöhnlicher Säure entwickelte Kohlensäure enthält meistens mindestens $^1/_{1000}$ ihres Volumens Luft; die durch Erhitzen von Carbonaten erhaltene ist rein, aber leicht reicht ihre Menge nicht aus und diese Entwicklungsweise erfordert viel grössere Aufmerksamkeit, da das Rohr leicht springen kann.

Eine Combination beider Entwicklungsarten liefert hinreichend reine Kohlensäure, complicirt aber den Apparat.

Kreusler empfiehlt daher am meisten die Entwicklung aus geschmolzenem kohlensaurem Natron und Schwefelsäure von thunlichst hoher Concentration. Ebenfalls völlig genügend reine Kohlensäure erhielt er nach dem von Bernthsen*) vorgeschlagenen Verfahren.

Bei vergleichenden Versuchen ergab sich der Luftgehalt der nach letzterer Art entwickelten Kohlensäure zu $^1/_{2500}$, der nach Kreusler's neuem Verfahren hergestellten zu $^1/_{5000}$.

---

*) Diese Zeitschrift **21**, 63.

Compacte, zur Kohlensäureentwicklung geeignete Stücke Sod
hält man nach dem Verfasser durch Eingiessen der in einer P
schale geschmolzenen, noch möglichst heissen Masse (Soda mit $^1/_3$
Pottasche um einen niedrigeren Schmelzpunkt und bessere Ausfü
der Form zu erreichen) in eine aus einem der Länge nach aufges
tenen und wieder zusammengefügten Gasrohr hergestellte, eiserne I

Die Schwefelsäure eignet sich am besten in der Verdünnun
2 Volumen der reinen concentrirten Säure des Handels auf 3 Vol
Wasser, und zwar befreit Kreusler nicht die fertige Mischung
Auskochen von Luft, sondern er kocht nur das Wasser aus und
die Säure anfangs ganz allmählich, dann rascher zufliessen, so
die Temperatur fortwährend nahe am Siedepunkt bleibt.

Das so hergestellte Gemisch absorbirt sehr wenig Luft, ha
genügendes Lösungsvermögen für die sich bildenden Alkalisulfat
die Entwicklung nicht durch sich ausscheidende Krystallmasse
stören und macht, da es bei der Gasentwickelung kaum schäumt,
irgend spritzt und keine Wasserdämpfe abgibt, die Anwendung
Wasch- oder Trockenapparates ganz entbehrlich.

Der im Original abgebildete Entwicklungsapparat besteht im w
lichen aus einer geräumigen U-förmigen Röhre von ungleicher Sch
länge. Der kürzere ist etwa in $^1/_3$ der Höhe von unten etwas e
schnürt und durch ein auf der Verengerung aufliegendes Kupferdrah
stückchen geschlossen. Er dient zur Aufnahme der Sodastücke
wird oben mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen, der
nicht durch den Gasdruck ausgetrieben zu werden, durch ein elasti
Gummiband oder sonstwie festgehalten werden muss. Seitlich
der kurze Schenkel noch oben ein mit Glashahn versehenes Roh
die Kohlensäure ausströmen zu lassen. Der längere Schenkel erw
sich oben zu einem kleinen Gefäss, er enthält die Schwefelsäure
trägt oben einen Kautschukstopfen mit zwei wie bei einer Spritzfl
gebogenen Glasröhren. Die längere derselben führt bis an die t
Stelle des U-Rohres, so dass es durch diese Vorrichtung sehr leich
die verbrauchte Säure aus dem Apparate zu entfernen und durch
zu ersetzen, ohne dass Luft in denselben gelangt.

Ein völliges Austreiben der Luft aus dem gefüllten Ver
nungsrohr ist nun aber auch mit Hülfe derartig reiner Kohlens
wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, nicht leicht. Nach Kreu
hält ein glattwandiges Glasrohr die adhärirende Luft nur sehr v

fest zurück, dagegen haben körniges und namentlich pulveriges Kupferoxyd eine sehr grosse Neigung die Luft zurückzuhalten, so dass sie ohne Erhitzen gar nicht ganz zu entfernen ist.*)

Der von Kreusler auch aus anderen Gründen an deren Stelle angewandte Kupferoxyd- und Kupferasbest gibt die Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht ab. Da man aber die pulverigen und körnigen Substanzen nicht ganz entbehren kann, muss man, um alle Luft zu entfernen, stets entweder eine Luftpumpe benutzen,**) oder die Röhre im Kohlensäurestrome erwärmen.

2) Die Unvollständigkeit der Verbrennung kann nach Kreusler sowohl ein Plus als auch ein Minus in Bezug auf den gefundenen Stickstoff verursachen. Das erstere durch Beimischung von unverbrannten Kohlenwasserstoffgasen zu dem Stickstoff, das letztere durch Auftreten von Stickstoff enthaltender Kohle.

Dem ersten Uebelstande begegnet der Verfasser durch die Ersetzung des grössten Theiles des körnigen Kupferoxydes durch Kupferoxydasbest.***) Die Vorzüge dieses Materials liegen im wesentlichen in seiner Elasticität, die einer Bildung zu grosser Rinnen und Canäle entgegenwirkt und selbst bei einer etwaigen Erweiterung des Rohres doch noch gleichsam durch Nachquellen eine gleichmässige Ausfüllung hervorbringt, und in seiner faserigen Beschaffenheit, die dem Gase doch noch leicht einen Durchgang gestattet, falls man den Asbest nicht zu fest auf einander stopft. Um letzteres zu vermeiden, resp. den Gasen mindestens immer einen Weg offen zu lassen bringt Kreusler in das Rohr an die mit Kupferoxyd- und Kupferasbest zu beschickende Stelle eine ganz schwach gewundene Spirale von Kupferdraht, die sich federnd an die Glaswandung anschmiegt. Man bringt dann den präparirten Asbest mit Hülfe eines Glasstabes in nicht zu fest gestopfter Schicht in das Rohr und hat eventuell noch die Möglichkeit, durch Ziehen an der Drahtspirale eine zu fest gerathene Stopfung zu lockern.

Zur Herstellung des Kupferoxydasbestes gibt Kreusler nunmehr folgende Vorschrift: 150 *g* Kupfervitriol werden in 400 *g* heissem Wasser

*) Vergleiche diese Zeitschrift **23**, 243; **24**, 270.

**) Auf die Mittheilung der Einrichtung der vom Verfasser benutzten Luftpumpe verzichte ich hier und verweise in dieser Hinsicht auf das Original.

***) Aus diesem stellt Kreusler durch Reduction im Wasserstoffstrom auch Kupferasbest her, den er an Stelle des metallischen Kupfers benutzt. (Vergl. auch diese Zeitschrift **19**, 95.)

gelöst und in die Flüssigkeit 50 *g* lockerer Asbest von mittlerer Fas eingetragen; die Flüssigkeit wird unter Umrühren anfangs über Feuer, dann auf dem Wasser- oder Sandbade eingedampft bis die eben noch feucht ist, und diese dann in kleinen Portionen in ziemli dünnte, zum Sieden erhitzte Kalilauge (160 *g* Stangenkali auf 2 — Wasser) eingetragen, darin erhitzt bis eine herausgenommene im Innern nicht mehr bläulich oder grünlich erscheint, dar der Flüssigkeit getrennt und bis zum Verschwinden der Schwefe reaction ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird die Masse na forderniss etwas zerzupft und vor dem Gebrauche in einem hess oder Metalltiegel gelinde geglüht.

Um ein Zurückbleiben Stickstoff enthaltender unverbrannter zu vermeiden, empfiehlt Kreusler gasförmigen Sauerstoff in dem zu entwickeln, und zwar benutzt er ein Gemisch von 1 Volum schmolzenem und dann gepulvertem chlorsaurem Kali mit min $1^1/_2$ Volumen Kupferoxyd, das er in einem Messingschiffchen Verbrennungsrohr bringt. *)

3) Die Bildung von Stickstoffoxyden kann eventuell zu lichen Irrthümern führen und es ist natürlich um so sorgfältiger zu achten, dass dieselbe vermieden wird, wenn man Sauerstoff anw wie dies eben besprochen wurde, da ja durch diesen leichter ein dation des zur Zersetzung der Stickstoffoxyde bestimmten Kupfer beigeführt werden könnte.

Nach Kreusler's Mittheilungen lässt sich durch die Anwe des oben erwähnten Kupferasbestes die Möglichkeit, dass no zersetzte Stickstoffoxyde dem Stickstoff beigemengt bleiben, völli schliessen. Nach dem Kupferasbest lässt der Verfasser die Gase mals eine Kupferoxydasbestschicht passiren und empfiehlt dies n lich auch im Hinblick auf die von V. Meyer und Stadler** wähnte, unter Umständen eintretende Bildung von Kohlenoxyd.

4) Die Benutzung genauer Hülfsapparate, wie Th meter und Barometer, oder wenigstens die Prüfung und Berücksich der Fehler derselben und die Anbringung der nöthigen Corre z. B. Reduction des Barometerstandes auf 0° u. s. w., sind mind dann erforderlich, wenn man die Methode als Norm für die e

*) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 274; **23**, 242; **24**, 270.

) Vergl. diese Zeitschrift **24, 103.

bare Genauigkeit benutzen und mit anderen Methoden in Vergleich ziehen will.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte hat nun Kreusler ein Verfahren ausgearbeitet, welches, wie die angeführten Belege beweisen, allerdings die Fehler auf ein Minimum herabdrückt; es gestattet ausserdem die fortgesetzte Benutzung desselben Apparates für eine längere Reihe von Versuchen.

Das 115 *cm* lange, circa 14 *mm* weite Verbrennungsrohr ist an beiden Seiten offen und wird folgendermaassen beschickt. Zunächst wird der oben erwähnte spiralförmige Kupferdraht, der etwa bis in die Mitte des Rohres reicht, eingeschoben und in dem von demselben eingenommenen Raum folgen sich von der Mitte des Rohres nach dem dem Auffangeapparate zugekehrten Ende zunächst ein kurzer Pfropf Kupferoxydasbest, dann eine kurze Schicht körniges Kupferoxyd, hierauf die Hauptmasse des Kupferoxydasbestes. Die Länge dieser 3 Schichten beträgt zusammen 28 *cm*. Hierauf folgen 14 *cm* metallisches Kupfer, und zwar zunächst eine kurze Schicht blank reducirter Drehspäne, dann Kupferasbest, hierauf noch 6 *cm* Kupferoxydasbest.

Die Substanz bringt der Verfasser, gemischt mit Kupferoxyd, in ein circa 16 *cm* langes Messingschiffchen aus kartenblattdickem Messingblech.*) Auf den Boden des Schiffchens wird erst eine Schicht feines, aber nicht staubendes Kupferoxyd gebracht, dann die Substanz und dann wieder feines Kupferoxyd; ein innigeres Mischen, das durch einen Draht leicht zu bewerkstelligen wäre, ist meist nicht nöthig. Dieses Schiffchen wird in den noch leeren Raum des Rohres zuerst hineingeschoben, dann folgt ein circa 10 *cm* langer Cylinder aus Platindrahtgewebe, der im Innern mit Kupferoxydasbest angefüllt ist, das Rohr fast völlig ausfüllt und den Zweck hat, etwa nach rückwärts gehende unverbrannte organische Substanz zu verbrennen. Schliesslich kommt nach dem Ende zu ein zweites Messingblechschiffchen mit der oben erwähnten Sauerstoffmischung (etwa 3 *g* chlorsaures Kali für eine Verbrennung enthaltend).

Zur Erhitzung dient ein Erlenmeyer'scher Verbrennungsofen mit flachen Brennern, aus dem die Eisenblechrinne enfernt ist. Kreusler hängt das Verbrennungsrohr, welches vorn und hinten durch Stative gestützt ist, frei über den Flammen auf, umgibt es aber zum Schutze

*) Diese Messingblechschiffchen sollen sich in Bezug auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen den Sauerstoff auch in höheren Temperaturen vorzüglich bewähren.

gegen die Flammen mit einer das Rohr zu $^4/_5$ umfassenden Bekle aus dünnem Messingblech, die aus 5 der Länge nach etwas über e der greifenden und nur an den Ansatzstellen mit Draht überbun Blechstreifen besteht und mit Talk oder Magnesit ausgestreut ist. durch erreicht Kreusler, dass die beim Anheizen und Abkühle Rohres unvermeidlichen Verkrümmungen desselben keine dauernd formation des Rohres zur Folge haben und dass dieses deshalb viel länger hält. Ausserdem spart man bei der Dünne des Me bleches bedeutend an Gas und ist auf der anderen Seite gege Platzen oder Aufblasen des Rohres auch bei momentaner Steigerun Hitze oder des Druckes fast absolut gesichert.

Die Verbindungen der verschiedenen Apparate stellt der Ver in allen Fällen durch Glasschliffe her, nur die directen Verschlüss Verbrennungsrohres bewirkt er durch über die ganz schwach verjü Enden der anschliessenden Schliffstücke gezogene kleine Stückchen schukschlauch, die dann zum Theil in das Rohr hineingesteckt we wie Kautschukstopfen. Zur vollkommenen Abdichtung empfiehlt Kr ler diese Kautschukverschlüsse zu verkitten, und zwar mit einer Mis von geschmolzenem Paraffin mit 5—10 % Rohkautschuk. Die Ve dung mit dem Kohlensäureentwickler und der Luftpumpe wird ein capillares elastisches Kupferröhrchen hergestellt, welches beide in die entsprechenden Glasschliffstücke eingekittet ist. Die Gas tungsröhre führt Kreusler erst etwa $^3/_4$ *m* hoch nach oben und sie sich dann wieder abwärts biegen. Er erreicht dadurch, dass aus einem Stück bestehende Theil eine gewisse Biegsamkeit erl In Bezug auf den Auffang- und Messapparat muss ich auf das Ori verweisen und will hier nur angeben, dass derselbe gestattet, auc Gesammtmenge der zugeführten und nach Beendigung der Verbren zum Nachspülen verwandten Kohlensäure zu messen, indem die erst in einen cylindrischen mit Quecksilber gefüllten Raum und vo durch einen Hahn in das mit Kalilauge gefüllte Messrohr treten. Messung geschieht über Kalilauge von 1,258 specifischem Gewicht (1 Aetzkali auf 2,5 Theile Wasser), und zwar entweder unter Atmosph druck und mit Berücksichtigung der dieser Kalilauge eigenthümlichen D tension, oder indem man dem Stickstoff einen um so viel kleineren I gibt, als der Tensionsdifferenz zwischen dieser Kalilauge und W entspricht, was durch entsprechende Erniedrigung des Niveaus in mit der Messröhre communicirenden Rohre leicht bewirkt werden l

Kreusler gibt in der folgenden Tabelle die Tension dieser Kalilauge, sowie die Tensionsdifferenz gegen Wasser an.

Dampfspannung einer Kalilauge von 1,258 specifischem Gewicht (1 Theil Aetzkali auf $2^1/_2$ Theile Wasser) verglichen mit der des Wassers nach Regnault.

Temperatur °C.	Tension des Wassers gemessen durch Quecksilber *mm*	Tension der Kalilauge gemessen durch Quecksilber *mm*	Tensionsunterschied gemessen durch Quecksilber *mm*	Tensionsunterschied gemessen durch Kalilauge von 1,258 spec. Gewicht *mm*
10	9,16	6,19	2,97	32,4
11	9,79	6,58	3,21	34,6
12	10,46	7,02	3,44	37,2
13	11,16	7,48	3,68	39,7
14	11,91	7,99	3,92	42,3
15	12,70	8,53	4,17	45,4
16	13,54	9,13	4,41	47,5
17	14,42	9,77	4,65	50,2
18	15,36	10,47	4,89	52,9
19	16,35	11,20	5,15	55,6
20	17,39	11,97	5,42	58,3
21	18.49	12,80	5,69	61,5
22	19,66	13,70	5,96	64,4
23	20,89	14,62	6,27	68,0
24	22,18	15,60	6,58	71,2
25	23,55	16,65	6,90	74,5

Die Ausführung der Bestimmung beginnt mit der Entfernung der Luft aus dem Rohre, und zwar am besten durch möglichst vollständiges Evacuiren mit der Luftpumpe, dann Füllen des Rohres mit reiner Kohlensäure, abermaliges Evacuiren und nochmalige Wiederholung dieser Operationen. Hat man keine Luftpumpe zur Verfügung, so kann man statt dessen zur Entfernung der adhärirenden Luft auch eine schwache Erwärmung anwenden. Um bei einer solchen auch selbst die Substanz und das sie bedeckende Kupferoxyd mit erwärmen zu können, controlirt man die Temperatur durch ein direct neben dem Rohr aufgehängtes zweites Rohr in dem ein in Asbest eingebettetes Thermometer liegt, sobald dies 100° C. zeigt, werden die Flammen ausgedreht. Auch hier ist abwechselndes Erhitzen, Abkühlen, Füllen mit Kohlensäure und nochmaliges Erhitzen zu empfehlen.

Eine Combination der Evacuirung und Erwärmung ist n
empfehlen, weil sich hierdurch der Zweck weder besser no
schneller erreichen lässt.

Man prüft nun das Gas auf seine Reinheit in dem Auffang
Kreusler erhielt aus 110 *cc* Kohlensäure nur $^1/_{40}$ *cc* unabsorl
Gas. Nun beginnt man allmählich von dem Ausgangsende des
bis nach der Mitte hin anzuwärmen und die Asbestpräpara
schwachen Glühen zu erhitzen. Hierauf erhitzt man auch den z
beiden Schiffchen befindlichen Kupferoxydasbestcylinder und begin
das die Substanz enthaltende Schiffchen zu erhitzen. Entweichen
keine flüchtigen Producte mehr, so erhitzt man das Schiffchen i
Sauerstoffmischung und zwar in dem Maasse, wie das vorher r
Kupferoxyd sich wieder oxydirt, stärker oder schwächer. In d
ment wo die ersten Theile der grossen Kupferoxydschicht zu e
beginnen, hört man mit der Sauerstoffentwicklung auf, weil n
noch im Rohre befindliche Sauerstoffmenge gerade ausreicht i
Kupferoxyd wieder ganz zu regeneriren, ohne doch die Schicht
tallischen Kupfers zu oxydiren. *) Auf diese Weise wird das Ro
gleich wieder für eine folgende Verbrennung vorbereitet. Soba
deshalb die letzten Stickstoffreste durch Kohlensäure in den Mess
gedrängt hat, kann man den hinteren Verschluss des Rohres öffn
beiden Schiffchen, sowie den compacten Kupferoxydasbestcylinder
nehmen und durch andere ersetzen.

Während der Verbrennung selbst einen schwachen Kohlensäu
durch das Rohr gehen zu lassen, hält Kreusler für überflüssi

Auf die vielen Beleganalysen, sowie die übrigen Details ka
hier nicht eingehen und verweise in dieser Hinsicht auf das O

Die Varrentrapp-Will'sche Methode bespricht Kreusl
zweiten Abschnitt seiner Abhandlung **) namentlich in Bezug a
Anwendbarkeit zur Bestimmung des Stickstoffs der Eiweisskörpe
wandte sich dieser viel erörterten Frage nochmals zu, weil er
der vorstehend beschriebenen Form der Dumas'schen Metho
wirklich sicheres Mittel hatte, die Ergebnisse der Natronkalkm
auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

*) Sollte dies einmal geschehen sein, so kann man die betreffende
leicht im Rohre durch Glühen im Wasserstoffstrom reduciren.

**) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 31, 248.

Die von ihm mitgetheilten Analysen von Milchcaseïn (zum Theil unter Zusatz nicht unerheblicher Mengen von Butterfett), Glutencaseïn, Krystalloiden aus Ricinussamen und Legumin aus Erbsen, Linsen und Saubohnen, welche theils in lufthaltigen Röhren, meist aber im Wasserstoffstrom, theils mit, theils ohne Zumischung von Zucker ausgeführt wurden, ergaben alle, namentlich aber die mit Benutzung des Wasserstoffstromes ausgeführten, Resultate, die mit denen der volumetrischen Analyse sehr nahe übereinstimmten. Sie erscheinen demnach zunächst als eine Bestätigung der schon früher von Kreusler ausgesprochenen Ansicht,*) dass sich in Eiweisskörpern nach Varrentrapp-Will der Stickstoff ganz gut bestimmen lasse.

Der Verfasser studirte sodann namentlich auch die Anwendbarkeit der Methode auf Milch, da diese von Liebermann,**) Musso***) und Anderen bestritten wird. Er fand bei Verbrennung der mit schwefelsaurem Strontian oder kohlensaurem Kalk eingedampften Milch, die zum Theil vorher gar nicht, theilweise oder völlig entfettet war, immer viel zu niedrige Werthe im Vergleich zu denen der Dumas'schen Methode. Als einzige mögliche Fehlerquellen fand er schliesslich, dass die Eintrocknung mit einem indifferenten Körper etwa die Natronkalkwirkung hindern könne, dass die Erhitzung in einem Glasrohre leicht zu ungleichmässig werde und dass in einem solchen der mit Natronkalk gemischten Substanz vielleicht keine genügende Menge von Feuchtigkeit dargeboten werden könne.

Der Verfasser brachte deshalb bei mehreren Versuchen die Milch direct in ein mit Natronkalk beschicktes, 25 *cm* langes Schiffchen aus Eisenblech und schob dieses in ein eisernes Verbrennungsrohr, dessen vorderer Theil eine Schicht Natronkalk, von nicht zu niedrigem Schmelzpunkt, enthielt. Hinter dieses Schiffchen schob er noch ein zweites von 18 *cm* Länge, welches mit ausgeglühtem und dann angefeuchtetem Sande gefüllt war und dazu diente, den zu Ende der Verbrennung wieder in verstärktem Strome eingeleiteten Wasserstoff feucht zu erhalten, indem dann die betreffende Stelle des Rohres schwach erwärmt wurde.

Die auf diese Art erhaltenen Resultate waren in der That weit befriedigender, denn sie ergaben 98, in einem Falle sogar 99 % des nach Dumas gefundenen Stickstoffs.

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 92.

) Vergl. diese Zeitschrift **15, 113.

***) Vergl. diese Zeitschrift **16**, 406.

Auf die weiteren Einzelheiten bezüglich der Stickstoffbest in der Milch kann ich hier nicht eingehen. Die im Allg bei diesem Körper gemachten Erfahrungen bringen Kreusler der Ansicht, dass man die bei den oben genannten Proteïns erhaltenen günstigen Ergebnisse nicht ohne Weiteres verallge dürfe; sie veranlassten ihn auch die Anwendbarkeit der Meth Kleberproteïn zu erproben.

Er erhielt hierbei, trotz vielerlei Modificationen, doch imm unbefriedigende Werthe und kommt schliesslich zu dem Schlus die Varrentrapp-Will'sche Methode sich zwar wohl in jed zelnen Falle schliesslich so werde modificiren lassen, dass sie Werthe liefere, dass sie aber doch im Allgemeinen nicht ohne Weit Anwendung bei den Proteïnstoffen geeignet sei. Man könne auch eher davon absehen, sie etwa zu diesem Zweck abzuändern, da der Kjeldahl'schen Methode ein gerade für die Poteïnstoffe s eignetes Verfahren bekannt geworden sei, den Stickstoff mit de Genauigkeit wie bei der Dumas'schen Methode und mit de Einfachheit wie nach Varrentrapp-Will zu bestimmen.

Auf die Mittheilungen Kreusler's über die Kjeldal Methode komme ich unten zurück und will erst noch über einige Arbeiten bezüglich der Natronkalkmethode berichten.

Ueber die Möglichkeit einer Dissociation des schon gebildet moniaks bei einer zu langen Schicht vorgelegten Natronkalk Richard Kissling*) einige Versuche gemacht, deren Result hier direct anführen will. Die Verbrennungen beziehen sich auf Sorte Leinsamenmehl, resp. Baumwollsamenmehl, und wurden Dissociation möglichst günstige Bedingungen zu bieten, sehr l ausgeführt. Die angewandte Substanzmenge war stets 1 *g*, die der vorgelegten Schwefelsäure betrug 25 *cc*.

Angewandte Substanz.	Länge der vorgelegten Schicht Natronkalk.	Zum Zurücktitriren verbrauchte Barytlösung.		Stic
Leinsamenmehl	10 *cm*	28,6 *cc*	Titer I	5,
do.	10 «	28,6 «		5,
do.	35 «	28,6 «		5,
do.	7 «	29,5 «		5,
do.	30 «	28,4 «		5,

*) Chemiker-Zeitung 8, 324.

Angewandte Substanz.	Länge der vorgelegten Schicht Natronkalk.	Zum Zurücktitriren verbrauchte Barytlösung.		Stickstoff %
Baumwollsamenmehl . .	10 *cm*	20,8 *cc*	Titer II	7,01
do. . .	10 «	20,5 «		7,10
do. . .	10 «	20,9 «		6,98
do. . .	15 «	19,9 «		7,26
do. . .	35 «	20,1 «		7,21
do. . .	35 «	20,0 «		7,23

Hieraus zieht der Verfasser den Schluss, dass eine Gefahr der Dissociation auch bei Vorlegung einer längeren Natronkalkschicht nicht zu befürchten sei, dass es vielmehr bei manchen Substanzen, wie z. B. dem fett- und proteïnreichen Baumwollsamenmehl, geboten sei, diese Schicht länger als gebräuchlich (10 *cm*) zu machen, wenn man sich vor dem Entweichen unzersetzter, noch Stickstoff enthaltender Dämpfe sichern wolle.

Im Anschluss hieran mögen die Versuche von William Ramsay*) über die Zersetzung des Ammoniaks unter verschiedenen Umständen und bei verschiedener Temperatur erwähnt werden. Die Resultate seiner Versuche fasst der Autor dahin zusammen, dass 1) unter den günstigsten Umständen in einem Eisen- oder Porzellanrohre oder in einem mit Asbest gefüllten Glasrohre die Zersetzung etwas unter 500° anfängt, 2) in Berührung mit einer Glasoberfläche die Zersetzung erst bei viel höherer Temperatur beginnt, 3) der Einfluss der Zeit, während welcher das Ammoniakgas der Hitze ausgesetzt wird, ein sehr grosser ist, 4) die Natur der Gefässwandungen von grossem Einfluss auf den Grad des Zerfallens ist und 5) eine um so grössere Ammoniakmenge zersetzt wird je grösser die Oberfläche ist. Es steht diese Arbeit keineswegs ohne Weiteres im Widerspruch mit den Angaben Kissling's, sondern gibt nur Anlass zur Vorsicht in Bezug auf die Temperatur, bis zu welcher man die vorgelegte Natronkalkschicht erhitzt.**)

G. Loges***) nimmt die Verbrennung mit Natronkalk nach dem Vorgange von Grandeau und Wagner†) in einem eisernen Rohre vor, benutzt aber statt des von diesen Autoren vorgeschlagenen Wasserstoffstromes mit gutem Erfolge einen Leuchtgasstrom.

---

*) Chemical News **48**, 301.

) Vergl. diese Zeitschrift **16, 249 und **21**, 277.

***) Chemiker-Zeitung **8**, 1741.

†) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 557.

Das Leuchtgas besteht zum grössten Theil aus Wasserstof
Kohlenwasserstoffen; von stickstoffhaltigen Körpern ist darin nu
moniak enthalten, welches durch Waschen des Leuchtgases mit Sch
säure leicht entfernt werden kann. Loges wendet letztere in
verticalen Perlrohre an und zwar in einer Verdünnung von 1
concentrirter Schwefelsäure mit 3 Theilen Wasser.

Das durch diesen Apparat gereinigte Gas gab bei den im Or
mitgetheilten Versuchen beim Ueberleiten über glühenden Natro
keine Spur von Ammoniak.

Die Füllung dieses Schwefelsäurerohres ist bei täglicher Ben
kaum alle Monate nöthig. Zwischen Perlrohr und Verbrennung
wird zweckmässig ein kleines Waschfläschchen mit Wasser eingesch
um den Gang des Gasstromes beurtheilen zu können und Dif
von Ammoniak in das Perlrohr zu verhindern wenn einmal der Gas
sehr schwach wird und der Strom nicht mehr circulirt.

Die Ausführung des Verfahrens weicht im Grossen und G
sehr wenig von der von Wagner beschriebenen Methode ab.
Verfasser macht speciell darauf aufmerksam, dass es von grossem
theil sei, die im Schiffchen mit Natronkalk innig gemischte Su
noch bis zum Rande des Schiffchens mit Natronkalk zu überschi
weil auf diese Weise ein Fehler vermieden wird, der bei der ge
lichen Art der Füllung, bei der Benutzung von Glasröhren sehr
eintritt. Wenn man diese nämlich zur Bildung eines Canals aufl
so kommen sehr leicht Theile der Substanz, und zwar in erster
die gröbsten, an die Oberfläche zu liegen und werden dort aus M
an Natronkalk nicht genügend verbrannt.

Indem ich noch auf den Vortheil des Verfahrens hinweisen
dass die vorgelegte Natronkalkschicht immer für die folgende Ve
nung im Glühen bleibt, so dass sehr viel Zeit gespart wird, und
diese Schicht erst nach etwa 80—90 Analysen erneuert zu w
braucht, muss ich mich in Bezug auf die übrigen Details auf den
weis auf das Original beschränken, ebenso auch bezüglich der B
die im Vergleich zu der Natronkalkverbrennung im Glasrohr ent
sehr gute Uebereinstimmung oder meist etwas höhere Werthe z
namentlich gilt das letztere für die eiweissreicheren, resp. schwere
brennlichen Substanzen.

C. Arnold hat, wie ich schon früher berichtete,*) die Ta

*) Diese Zeitschrift 24, 437.

sche und Ruffle'sche Modification der Natronkalkmethode zu combiniren versucht und macht neuerdings wiederum Mittheilungen über Versuche in dieser Hinsicht,*) aus denen sich auf eine ziemlich allgemeine Anwendbarkeit der Methode schliessen lässt. Nach verschiedenen noch nicht ganz befriedigenden Proben der Combination des eben genannten Verfahrens mit der Goldberg'schen Methode, sowie des angegebenen Verfahrens unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor zu der Mischung machte der Verfasser schliesslich mehrere Versuchsreihen mit unterschwefligsaurem Natron, ameisensaurem Natron und Natronkalk in verschiedenen gegenseitigen Verhältnissen. Er erhielt hierbei schon mit recht vielen nach Varrentrapp-Will nicht analysirbaren Substanzen gute Resultate, fand aber schliesslich dass, wie schon Kjeldahl**) angegeben hat, die Existenz eines wirklichen Canals von irgend merklicher Ausdehnung leicht Fehler bedingen kann, und legte deshalb statt reinen Natronkalkes ebenfalls ein Gemenge von Natronkalk mit ameisensaurem und unterschwefligsaurem Natron vor. Aus dieser anfangs keinen Canal enthaltenden Mischung bildete sich dann beim Erhitzen eine gleichmässig feinporöse Masse.

Der Verfasser verfuhr bei den Versuchen, deren Resultate ich unten folgen lasse, so, dass er nicht mehr wie 0,5 *g*, bei sehr stickstoffreichen Substanzen (über 20 %) nicht mehr als 0,3 *g* Substanz mit einem Gemenge von 2 Theilen entwässertem, unterschwefligsaurem Natron mit je 1 Theil Natronkalk und ameisensaurem Natron mischte, eventuell bei Nitraten der Schwermetalle, um eine Verdünnung des Ammoniaks zu bewirken, etwas Zucker zusetzte.

In das Verbrennungsrohr wurde hinten eine 5 *cm* lange Schicht des Reductionsgemisches eingefüllt, dann die die Substanz enthaltende Mischung (12—15 *cm*) und davor eine 15—20 *cm* lange Schicht einer fein gepulverten Mischung von 2 Theilen Natronkalk mit je 1 Theil unterschwefligsaurem und ameisensaurem Natron, dann wurde das Rohr mit grobkörnigem Natronkalk (5—10 *cm*) ganz gefüllt.

Die Hitze darf bei der Verbrennung nicht so sehr gesteigert werden, dass die Masse sintert und sich ein grosser Canal bildet und muss auf der anderen Seite auch wieder genügen, um völlige Verbrennung herbeizuführen. Ist letzteres nicht der Fall und erscheint die vorgelegte

*) Repertorium der analytischen Chemie **5**, 41; Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **18**, 806; vom Verfasser eingesandt.

) Diese Zeitschrift **22, 380.

Säure in Folge dessen dunkel oder trübe, so ist nach Ar
Resultat jedenfalls zweifelhaft.

Arnold erhielt auf diese Weise nachstehende Resultate

1. Kaliumnitrat. Berechnet 13,86 pCt. Stickstoff.

0,7175 *g* ergaben 0,0994 *g* Stickstoff = 13,85 pCt.

0,5458 *g* ergaben 0,07518 *g* Stickstoff = 13,77 pCt.

2. Silbernitrat. Berechnet 8,23 pCt. Stickstoff.

0,3383 *g* ergaben 0,028 *g* Stickstoff = 8,25 pCt.

0,4655 *g* ergaben 0,0385 *g* Stickstoff = 8,27 pCt.

0,705 *g* + 1 *g* Zucker ergaben 0,0574 *g* Stickstoff = 8,14

3. Merkuronitrat. Berechnet 5 pCt. Stickstoff.

1,3805 *g* ergaben 0,0686 *g* Stickstoff = 4,97 pCt.

0,9465 *g* ergaben 0,0455 *g* Stickstoff = 4,80 pCt.

0,9745 *g* + 2 *g* Zucker ergaben 0,0476 *g* Stickstoff = 4,88

4. Bleinitrat. Berechnet 8,45 pCt. Stickstoff.

0,9305 *g* ergaben 0,0784 *g* Stickstoff = 8,43 pCt.

1,120 *g* + 2 *g* Zucker ergaben 0,09338 *g* Stickstoff = 8,33

5. Strychninnitrat. Berechnet 10,60 pCt. Stickstoff.

0,201 *g* ergaben 0,02142 *g* Stickstoff = 10,60 pCt.

6. Nitroprussidnatrium. Berechnet 28,13 pCt. Stickst

0,316 *g* ergaben 0,08918 *g* Stickstoff = 28,20 pCt.

0,332 *g* ergaben 0,0938 *g* Stickstoff = 28,15 pCt.

7. Trinitromethyltoluidin. Berechnet 21,87 pCt. Stickst

0,2005 *g* ergaben 0,0441 *g* Stickstoff = 21,90 pCt.

8. *p*-Nitrobenzylidenaceton. Berechnet 7,33 pCt. Sticks

0,332 *g* ergaben 0,02422 *g* Stickstoff = 7,30 pCt.

9. Nitrozimmtsäureäthyläther. Berechnet 6,33 pCt. Stick

0,3728 *g* ergaben 0,0224 *g* Stickstoff = 6,01 pCt.

10. Nitrosalicylsäure. Berechnet 7,65 pCt. Stickstoff.

0,4626 *g* ergaben 0,0350 *g* Stickstoff = 7,56 pCt.

11. *m*-Nitrozimmtaldehyd. Berechnet 7,91 pCt. Stickst

0,2783 *g* ergaben 0,02198 *g* Stickstoff = 7,89 pCt.

12. Phenylamidoazobenzolmonosulfosaures Natrium. Gefunde
Dumas 11,10 pCt. Stickstoff.

0,361 *g* ergaben 0,0392 *g* Stickstoff = 10,85 pCt.

13. Hydrazinverbindung des Nitrozimmtaldehyds. Berechnet 15,73 pCt. Stickstoff.

0,2642 *g* ergaben 0,0420 *g* Stickstoff = 15,89 pCt.

14. Morphin. Berechnet 4,62 pCt. Stickstoff.

0,2441 *g* ergaben 0,0119 *g* Stickstoff = 4,50 pCt.

15. Indigotin aus Propiolsäure. Berechnet 10,68 pCt. Stickstoff.

0,341 *g* ergaben 0,03598 *g* Stickstoff = 13,55 pCt.

Wie sich aus diesen Zahlen ergibt, ist die Methode mit Ausnahme der Diazoverbindungen ziemlich allgemein anwendbar.

Ueber die Kjeldahl'sche Methode*) hat, wie bereits oben erwähnt, Kreusler**) in seiner Abhandlung gleichfalls seine Erfahrungen mitgetheilt und im Anschluss an die Prüfung der Natronkalkmethode namentlich auch darüber Versuche angestellt, wie sich die Methode bei Proteïnstoffen bewährt. Bezüglich der allgemeinen Ausführung weist Kreusler darauf hin, dass die rauchende Schwefelsäure meist nicht salpetersäurefrei ist und man deshalb bei Anwendung derselben leicht zu hohe Resultate erhält, weil die Salpetersäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure bei Gegenwart organischer Substanzen, ehe sie noch entweichen kann, zum Theil unter Bildung von Ammoniak reducirt wird.***) Kreusler verwendet deshalb durchweg ein Gemisch von 1 Liter rectificirter Schwefelsäure mit 200 *g* Phosphorsäureanhydrid. Zur Vermeidung des Entweichens der Säuredämpfe setzt Kreusler spindelförmige, unten und oben offene Glasgefässchen auf die Erhitzungskolben, so dass die Dämpfe sich durch Luftkühlung darin condensiren. †)

Die mit verschiedenen Eiweissstoffen vorgenommenen Bestimmungen ergaben, dass bei hinlänglicher Einwirkungsdauer der Säure ganz richtige Werthe erlangt werden, ††) und zwar erforderten dieselben Substanzen, deren Verbrennung nach Varrentrapp-Will besondere Schwierigkeiten macht, auch hier die längste Einwirkung.

---

*) Diese Zeitschrift **22**, 366.

) Landw. Versuchsstationen **31, 269.

***) Kreusler weist darauf hin, dass diese Fehlerquelle, auf die schon Kjeldahl aufmerksam macht, auch die Resultate des in dieser Zeitschrift **23**, 246 besprochenen Verfahrens von Dreyfus beeinflussen muss. Es wird dies natürlich in um so höherem Maasse der Fall sein, je mehr organische Substanzen zugegen sind.

†) Vergl. dieses Heft p. 394.

††) Vergl. auch die Angaben von Dafert auf der folgenden Seite.

Auch von anderen Seiten liegen verschiedene Publicationen üb Kjeldahl'sche Methode vor.

Zunächst referirt Carl Arnold*) über dieselbe im Allgen und hebt dabei besonders die Vorzüge der Methode auch für die theker hervor. Er stimmt in seinem Urtheil ganz mit dem überein Heffter, Hollrung und Morgen**) ausgesprochen haben. I lich der Ausführung ist zu bemerken, dass er, um das Ueberspritzen Destilliren zu vermeiden, ein kleines Drahtnetzkörbchen in den Hal Destillationskolbens hängt, in dem er es durch zwei federnde Draht festhält, welche in das zur Wegführung der Destillationsproduct stimmte Rohr eingeklemmt sind.

Ueber die Anwendbarkeit namentlich zur Untersuchung von und Faeces, sowohl von Menschen als auch von Pferden, Hunden, K und Schweinen, hat der Verfasser vergleichende Versuche mit der K dahl'schen und der Dumas'schen Methode angestellt, die eine befriedigende Uebereinstimmung zeigen.***)

F. W. Dafert†) hat es sich zur Aufgabe gemacht die Ei kung der Schwefelsäure (eventuell mit Phosphorsäureanhydrid gem und des übermangansauren Kalis auf solche organische Substanz studiren, die sich, mindestens unter den gewöhnlichen Versuchsbe ungen, nicht zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl eignen, die in dieser Hinsicht noch gar nicht untersucht sind.

Er fand, dass eigentlich bei allen organischen, Stickstoff enthalt Körpern eine Ammoniakbildung eintritt, dass jedoch nicht in allen F der Gesammtstickstoff in dieser Form erhalten wird. Es hängt die M des gebildeten Ammoniaks dabei wesentlich von der Dauer des hitzens mit dem Säuregemisch ab.

Die Versuche Dafert's erstreckten sich auf das Verhalten *p*-Nitrotoluols, Nitrobenzols, Mono- und Dinitrodimethylhydrochi Nitrosophenols, Anilins, Acridinpikrats, Carbazols, salpetersauren Xyli Nitroanilins, Pyridinpentajodids, α-Nitrosodimethylanilinperjodids, Tı

---

*) Arch. der Pharm [3. R.] **23**, 177; vom Verfasser eingesandt.

) Vergl. diese Zeitschrift **23, 553.

***) Arnold hat in einer besonderen Abhandlung (Repertorium der a Chemie **4**, 97) speciell die Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Method Harn noch ausführlicher dargethan.

†) Sitzungsberichte der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und kunde in Bonn 1884 p. 203; vom Verfasser eingesandt.

thylphenylammoniumtrijodids, *p*-Toluidins, Diazoamidobenzols, schwefligsauren Phenylhydrazinnatriums, salzsauren Phenylhydrazins, Ferrocyankaliums, Propionitrils und der Cyanursäure.

Die Menge des erhaltenen Ammoniaks betrug in manchen Fällen 100 % der Menge, die bei völliger Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak entsteht, in den meisten 90 %, in sehr wenigen circa 50 % und nur in einem Fall (bei den Hydrazinen) 20 %. Der Verfasser glaubt jedoch, dass sich durch längeres Erhitzen mit dem Säuregemisch bei fast allen genannten Körpern eine völlige Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak erreichen lässt. Da sich die für einen neu hergestellten Körper nöthige Erhitzungsdauer nun in keiner Weise vorhersehen lässt, sondern eventuell erst durch besondere Versuche ermittelt werden müsste, so eignet sich die Kjeldahl'sche Methode nicht dazu die Dumas'sche ganz allgemein zu ersetzen.

Den Process bei der Kjeldahl'schen Methode erklärt Dafert so, dass er folgende Phasen annimmt:

1) Die Schwefelsäure entzieht den vorhandenen organischen Substanzen die Elemente des Wassers unter Bildung des letzteren.

2) Die durch Erhitzen der Schwefelsäure mit der ausgeschiedenen kohligen Masse entstehende schweflige Säure wirkt reducirend auf die stickstoffhaltige Substanz.

3) Aus eventuell gebildeten, resistenten stickstoffhaltigen Spaltungsproducten werden durch die heftige Oxydation mit übermangansaurem Kali Ammoniakverbindungen abgespalten.

Die unter 2 angeführte Reaction ist die allgemeine und hauptsächliche, die als 3 besprochene nur als unter Umständen vervollständigende zu betrachten.

H. Wilfarth*) hat versucht den eben besprochenen Uebelstand, dass die Einwirkung des Säuregemisches oft erst im Verlaufe einer längeren Zeit eine vollständige ist, dadurch zu beseitigen, dass er ein Metalloxyd zusetzte. Es wird durch die Gegenwart mancher Metalloxyde eine ganz bedeutende Herabminderung der Zersetzungsdauer herbeigeführt, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt.

Bei den Versuchen wurde 1 *g* Substanz mit 20 *cc* des Gemisches von Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, wie es von Morgen, Heffter und Hollrung (s. o.) empfohlen wird, und 1 *g* des betreffen-

*) Chemisches Centralblatt [3. F.] **16**, 17 und 113.

den Metalloxyds zusammengebracht und auf dem Drahtnetz über f Flamme erhitzt*) und zwar erst $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde mit ganz minin Flamme, dann während der heftigen Entwicklung der schwefligen S etwas stärker und schliesslich zum gelinden Sieden. Die Zeit vom ginn des Siedens bis zur Beendigung der Zersetzung (also im Allgeme bis die Flüssigkeit hell rheinweinfarben geworden war, ist in der belle angegeben.

	Getrocknete Diffusionsrückstände	Kleeheu	Erbsen
Eisenoxyd	2 Stunden	1 Stunde	1 Stun
Quecksilberoxyd . . .	$^1/_2$ „	$^1/_2$ „	—
Manganoxyd	$2^1/_2$—3 „	$3^1/_2$ „	$3^1/_2$ Stun
Wismuthoxyd	3 „	—	—
Zinnoxyd	$2^1/_2$ „	—	—
Bleioxyd	4 „	—	—
Mennige	4 „	—	—
Kupferoxyd	$1^1/_4$ „	$1^1/_2$ Stunde	$1^1/_4$ Stun
Ohne Zusatz	4 „	$3^1/_2$—4 „	3—$3^1/_2$ „

Das Quecksilberoxyd übt demnach den grössten Einfluss aus, d aber den Uebelstand zeigte, dass beim Abdestilliren des Ammonial Folge der Bildung schwer zersetzbarer Quecksilberammoniumverbindu eine sehr bedeutende Verzögerung eintrat, so studirte Wilfartl nächst die Wirkung des Kupferoxyds genauer.

Er fand dabei, dass dieselbe Wirkung, die 1 *g* Kupferoxyd au auch schon durch viel kleinere Mengen hervorgebracht werden k und dass nicht die Quantität, die überhaupt vorhanden ist, sondern jenige, welche sich in der vorhandenen Säure löst, in Betracht kor

Während sich in 20 *cc* concentrirter Schwefelsäure nur (Kupferoxyd auflöst, nehmen 20 *cc* concentrirte Schwefelsäure mit Phosphorsäureanhydrid versetzt 0,2 *g* und 20 *cc* concentrirter Schw säure mit 10 *g* Phosphorsäureanhydrid 0,6 *g* auf.

Diese kupferoxydreicheren Lösungen zeigten nun auch eine stär Wirkung, indem 1 *g* Diffusionsrückstände von der ersten derselbe $^3/_4$—1 Stunde, von der zweiten in 20—25 Minuten oxydirt wurde

*) Diese Art des Erhitzens ist nur bei Verwendung gut gekühlter K aus Kaliglas ausführbar, ist aber insofern viel angenehmer, als sie gestattet Anwendung einer viel geringeren Hitze die Flüssigkeit in gelindem Siede erhalten.

Wilfarth glaubt, dass die Rolle der Metalloxyde etwa dieselbe sei wie die des Stickoxyds beim Schwefelsäureprocess, d. h. dass sie, ohne an sich verändert zu werden, nur als Sauerstoffüberträger dienen.

Da die Anwendung des Kupferoxyds und auch die des eben so wirksamen Eisenoxydes die Unannehmlichkeit hat, dass man eine gefärbte Lösung erhält, welche die Erkennung des Endpunktes der Reaction sehr erschwert, so hat Wilfarth, wie er in seiner zweiten Abhandlung mittheilt, die Anwendbarkeit des wegen seiner grossen Löslichkeit in Schwefelsäure sehr wirksamen Quecksilberoxyds nochmals studirt und schlägt vor, den oben angeführten Uebelstand, die Bildung von Quecksilberammoniumverbindungen, dadurch zu vermeiden, resp. diese Verbindungen dadurch wieder zu zersetzen, dass man der mit Kalilauge übersättigten Lösung vor dem Destilliren Schwefelkalium zusetzt. Hierdurch wird das Quecksilber als Schwefelquecksilber gefällt und die Destillation des Ammoniaks kann nun direct ohne alle Schwierigkeiten erfolgen, da der entstandene Niederschlag, statt etwa zu schaden, ein Stossen der Flüssigkeit beim Sieden verhindert und so die Anwendung des Zinks unnöthig macht.

Der Verfasser fand wenigstens nur ein einziges Mal (bei Anwendung von Natronlauge), dass die Flüssigkeit beim Sieden stiess (bei Kalilauge fand er es nie); ferner macht er darauf aufmerksam, dass die Anwendung des Zinks insofern bedenklich sei, als die Aetzalkalien häufig kleine Mengen von Salpeter enthalten, die bei der aus Zink und Lauge erfolgenden Wasserstoffentwicklung zu Ammoniakbildung, wenn auch nur in geringem Maasse, Anlass geben könnten.*)

Zur Bereitung der Schwefelkaliumlösung empfiehlt Wilfarth etwa 40 *g* Kalium sulfuratum depuratum in 1 *l* Wasser zu lösen und den Gehalt durch Titration**) gegen eine abgewogene Menge von Quecksilberoxyd ($^1/_2$ *g*), das in Schwefelsäure gelöst wird, oder gegen Fehling'sche Lösung annähernd festzustellen.

Es empfiehlt sich einen reichlichen Ueberschuss an Schwefelkaliumlösung zuzusetzen, damit man von der völligen Zersetzung der Quecksilberammoniumverbindungen überzeugt sein kann. Erst wenn man doppelt oder dreimal so viel nimmt als nöthig, tritt im Destillat Schwefelwasserstoffgeruch auf, ohne dass dieser jedoch auf die Richtigkeit des Resultates irgend von Einfluss wäre.

*) Vergl. auch Bosshard diese Zeitschrift **24**, 201.

**) Der Endpunkt wird durch Tüpfeln mit Bleipapier gefunden.

Bezüglich der anzuwendenden Säure bemerkt der Verfasser, wenn man Quecksilberoxyd zufügt, ein Zusatz von Phosphorsäureanl ganz unnöthig sei, ja dass schon gewöhnliche concentrirte Schwefe genüge, doch verlaufe dann die Reaction etwas langsamer. Er em am meisten eine Mischung von $^{3}/_{5}$ Volumen reiner concentrirte $^{2}/_{5}$ rauchender Schwefelsäure zu verwenden und zwar zu jedem suche 20 *cc.* *) Auf diese Säuremenge (die in der Siedehitze Quecksilberoxyd lösen kann) empfiehlt Wilfarth etwa 0,7 *g* Q silberoxyd zuzusetzen, da der ungelöst bleibende Ueberschuss des Q silbersalzes ein feinblasiges ruhiges Sieden veranlasst und das S verhindert. **)

Wenn man das Sieden mit dem Säuregemisch so lange fortse die Flüssigkeit ganz farblos ist, so soll nach Angabe des Verfasser Oxydation mit übermangansaurem Kali gar nicht nöthig sein. Wil aber Zeit sparen, so kann man auch die Säurebehandlung nur bi Eintritt der hellen Rheinweinfarbe fortsetzen und dann mit überma saurem Kali oxydiren.

Wilfarth ist jedoch der Ansicht, dass mit dieser letzten ration immer kleine Verluste verknüpft seien und stellt eventuelle w Mittheilungen über diesen Punkt in Aussicht.

Hat man auf die eine oder andere Weise die Umwandlu Ammoniak völlig bewirkt, so verdünnt man nach dem Erkalte Wasser, wobei sich alles Quecksilbersalz löst, bringt in den Destilla kolben, versetzt mit Kalilauge, dann mit Schwefelkalium, fügt, wen will, noch etwas Zink zu und destillirt.

Der Verfasser führt in seiner ersten Abhandlung auf Kupfe bezügliche Beleganalysen an, die sehr gute Resultate ergaben. Di theilung von mit Quecksilberoxyd ausgeführten Beleganalysen stellt eine ausführlichere Publication in Aussicht.

Ueber die weiteren Theile der schon wiederholt besprochene beit von Kreusler, welche sich auf die Bestimmung des Stick

*) Diese Quantität ist für die meisten Fälle mehr wie hinreichend, vi genügen schon 10 *cc* des Gemisches, die Dauer der Einwirkung wird d nur wenig verlängert; bei Anwendung von 20 *cc* kann man von den stic armen Substanzen bis zu 2—3 *g* anwenden.

**) Es empfiehlt sich, wenn man Quecksilberoxyd als solches anwende das auf nassem Wege hergestellte zu nehmen, da das auf trockenem We reitete leicht Salpetersäure enthält. Man kann natürlich auch eben so gut s felsaures Quecksilberoxyd oder auch metallisches Quecksilber verwenden.

in Form von Amiden etc. mittelst salpetriger Säure, sowie auf die Schlösing'sche Methode der Bestimmung des als Salpetersäure vorhandenen Stickstoffs beziehen, wird im nächsten Hefte berichtet werden.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Eine Methode zur Bestimmung des Orthotoluidins neben dem Paratoluidin hat G. Lunge*) angegeben. Dieselbe gründet sich auf die Verschiedenheit des specifischen Gewichtes und ist anwendbar für alle die Gemische von Orthotoluidin und Paratoluidin, die nicht mehr von dem letzteren enthalten, als dass das Gemenge noch flüssig ist. Es sind dies bei 15° C. Gemenge bis zu 50 %, bei 20° C. Gemenge bis zu 60 % Paratoluidin.

Tabelle über den Gehalt eines Gemisches von Ortho- und Paratoluidin nach dem specifischen Gewichte

a) bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

Spec. Gew.	Ortho-toluidin %	Spec. Gew.	Ortho-toluidin %	Spec. Gew.	Ortho-toluidin %
1,0037	100	1,0015	82	0,9994	65
1,0036	99	1,0014	81	0,9993	64
1,0035	98	1,0013	80	0,9992	63
1,0034	97	1,0012	79½	0,9991	62
1,0033	96	1,0011	78½	0,9990	61½
1,0032	95	1,0010	77½	0,9989	61
1,0031	94	1,0009	77	0,9988	60
1,0030	93½	1,0008	76	0,9987	59
1,0029	92½	1,0007	75	0,9986	58½
1,0028	91½	1,0006	74	0,9985	58
1,0027	91	1,0005	73	0,9984	57½
1,0026	90	1,0004	72½	0,9983	56½
1,0025	89½	1,0003	72	0,9982	56
1,0024	88½	1,0002	71	0,9981	55
1,0023	88	1,0001	70	0,9980	54½
1,0022	87	1,0000	69	0,9979	54
1,0021	86½	0,9999	68½	0,9978	53
1,0020	86	0,9998	68	0,9977	52½
1,0019	85	0,9997	67	0,9976	51½
1,0018	84½	0,9996	66½	0,9975	51
1,0017	83½	0,9995	65½	0,9974	50
1,0016	82½				

*) Chemische Industrie 1885, No. 3; vom Verfasser eingesandt.

b) bei 20° C., bezogen auf Wasser von 15° C.

Spec. Gew.	Ortho-toluidin %	Spec. Gew.	Ortho-toluidin %	Spec. Gew.	Or tol
0,9939	50	0,9934	46½	0,9929	4
0,9938	49½	0,9933	46	0,9928	4
0,9937	48½	0,9932	45	0,9927	4
0,9936	48	0,9931	44½	0,9926	4
0,9935	47½	0,9930	44		

Für die Benutzung in der Praxis empfiehlt der Verfasser me
Anwendung genauer Aräometer, welche die specifischen Gewichte zw
0,990 und 1,005 bis auf die dritte (schätzungsweise bis auf die
Decimale genau zu ermitteln gestatten, als die nur bei sehr
Wagen hinreichend genauen Bestimmungen mit dem Pyknometer.

Wenn die Bestimmungen richtig werden sollen, muss die T
ratur sehr genau eingehalten, oder in Rücksicht gezogen werden
die Mischungen einen grossen Ausdehnungscoëfficienten haben.

Ist die Temperatur nicht genau 15°, respective 20° C., so mu
je ± 1° C., wenn das beobachtete specifische Gewicht 1,0008 ur
rüber ist, um ∓ 0,0008, wenn es unter 1,0008 ist, um ∓ 0,000
rigirt werden. Es ist klar, dass die Methode nur auf solche Ge
angewandt werden darf, die frei von fremden Stoffen sind. Am
scheinlichsten könnten Wasser, Anilin oder Xylidine vorhanden
Um ersteres zu entfernen und auf letzteres zu prüfen, empfiehlt L
die Probe erst mit trockenem Aetzkali zu behandeln und dann
stilliren. Wenn hierbei der Siedepunkt constant ist, so kann die
stanz als zur Vornahme der Bestimmung hinreichend rein beze
werden, da alle Toluidine fast genau denselben Siedepunkt haben

Ueber den Einfluss des Volumens des Bleiniederschlage Zuckerbestimmungen in solchen Flüssigkeiten, die erst mit Bl
gefällt werden, haben Bicard und Pellet**) Versuche gemacht
denen hervorgeht, dass man das Volumen des Bleiniederschlages
vernachlässigen kann, umsomehr als derselbe etwas Zucker enthäl
so der Fehler, der durch die Annahme eines etwas zu grossen Fl
keitsquantums gemacht wird, sich nahezu wieder ausgleicht.

*) Speciell für diesen Zweck bestimmte Aräometer mit hinreichend g
Körper fertigt J. G. Cramer in Zürich.

**) Bull. de l'ass. des chim. de suc. etc. 1, 230; durch Chemiker-Zeitung 7

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und W. Lenz.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Zur Bestimmung der in der Luft enthaltenen Mikroorganismen benutzt W. Hesse*) eine 70 *cm* lange und 3,5 *cm* weite Glasröhre. Ueber das eine Ende der Röhre bindet man zunächst eine mit centralem rundem Ausschnitt von etwa 1 *cm* Durchmesser versehene straff schliessende Gummikappe und über dieselbe eine zweite unversehrte, welche die Röhre an diesem Ende völlig abschliesst. In die so vorbereitete Röhre bringt man 50 *g* Nährgelatine**), schliesst das offene Rohrende durch einen Kautschukpfropfen, welcher in seiner Durchbohrung ein mit 2 Wattepfropfen versehenes, ungefähr 10 *cm* langes und 1 *cm* weites Glasrohr trägt. Die auf diese Weise beschickte Röhre wird in dem von Koch angegebenen Dampfsterilisirungsapparat von allen entwickelungsfähigen Keimen befreit. Nach Herausnahme aus dem Sterilisirungsapparate muss man, so lange die Gelatine noch leicht flüssig ist, das erkaltende Rohr fortwährend hin- und herziehen und gleichzeitig schnell um seine Axe drehen, damit die Gelatine nach dem Erstarren gleichmässig die Innenwandungen umkleidet. Schliesslich taucht man die vorbereitete Röhre, behufs Tödtung der neuerdings an ihre Oberfläche gelangten Mikroorganismen, 1—2 Minuten lang in 1 procentige Sublimatlösung, befestigt sie

---

*) Mittheil. a. d. Kais. Gesundheitsamte **2**, 182. Chem. Centralbl. [3. F.] **15**, 251.

) Fleischinfus-Peptongelatine nach Koch: 50 *g* Gelatine werden in 500 *cc* Wasser eingeweicht und gekocht. Andererseits lässt man ein Pfund fein gehacktes Fleisch mit 500 *cc* Wasser im Eisschrank 24 Stunden lang stehen, presst das Fleisch völlig aus, kocht das erhaltene Fleischwasser, filtrirt es durch feine Gaze, setzt 10 *g* Pepton und 1 *g* Kochsalz zu, neutralisirt das Ganze mit Natriumcarbonat und filtrirt die heisse Flüssigkeit. Nach dieser Vorschrift erhält man 1 *l* Nährgelatine. Dieselbe wird im Dampftopf oder durch wiederholtes Aufkochen sterilisirt und damit vor Fäulniss bewahrt. Bezüglich Sterilisation gährungsfähiger Flüssigkeiten in der Kälte vergleiche übrigens A. Gautier (Bull. de la soc. chim. de Paris **42, 146).

in horizontaler Lage auf einem geeigneten Stativ, verbindet das rohr mit einem Aspirator, entfernt mittelst der zuerst in Sublima gewaschenen Hände die äussere Gummikappe und setzt den Aspir Gang. Durch letzteren wird die angesogene Luft gemessen und gleic der Luftstom so geregelt, dass 1 *l* Luft im Freien 2—3 Minut bewohnten Räumen 3—4 Minuten, braucht um die Röhre zu streichen. Der die Röhre passirende Luftstrom wird um so ärn Keimen, je weiter er sich in der Röhre fortbewegt. Bei gelu Versuchen werden sich die Keime so weit von einander gelagert dass die aus ihnen hervorgehenden Colonien*) sich gesondert z wickeln vermögen, ohne allzu grosse unbewachsene Flächen zw sich zu lassen. Man wird nur solche Versuche als gelungen bet dürfen, in denen das dem Wattepfropfen zu gelegene Drittel oder der Gelatinelänge unbewachsen bleibt und auch bei der Imprä des Wattepfropfens mit der Gelatine in letzterer keinerlei Wac auftritt.

Verfasser fand in 20 *l* Luft inmitten Berlins im Freien bei tr Witterung 4—20 entwicklungsfähige Mikroorganismen; in Wohnzi ist der Gehalt an Keimen (speciell an Bakterienkeimen) grösser, n lich wenn die Luft derselben bewegt ist. In 10 *l* Luft eines zimmers fand Hesse vor dem Unterricht 20, während des Unte 165, während des Austritts der Schüler 350 entwickelungsfähige

Die Directiven für die Beurtheilung der chemisch-mik pischen Untersuchungsbefunde des Wassers, welche das Wiener physikat**) ausgearbeitet hat, können als interessant, aber anal Methoden nicht enthaltend, hier nur erwähnt werden.

Die spectroskopische Untersuchung von Essig auf freie M säuren, von Getreidemehl und Brod auf Mutterkorn, Kornrade und hat J. Uffelmann***) bearbeitet. Da diese Untersuchungen fi

---

*) Vergleiche hierzu die Untersuchung des Wassers auf entwickelung Mikroorganismen (diese Zeitschrift **23**, 552). — Anleitung zur Ausführu schlägiger Culturen und Untersuchungen gibt F. Hueppe's Buch: Die den der Bakterienforschung, Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag, 188 2. Aufl.

) Jahresbericht d. Wiener Stadtphysikates. Chem. Central-Bl. [3. **15, 230.

***) Archiv für Hygiene **2**, 196; Chemiker-Zeitung **8**, 1232.

kleineren Kreis sehr geübter Spectroskopiker von Werth sein dürften, verfehle ich nicht auf die Arbeit hier aufmerksam zu machen.

Die Erkennung von Weizenmehl in Roggenmehl gründet L. Wittmack *) auf die verschiedene Verkleisterungstemperatur der Stärkekörnchen. Das Verfahren ist folgendes: 1 *g* des zu prüfenden Mehles wird mit 50 *cc* Wasser gut angerieben und das Gemisch in einem dünnwandigen Becherglase im Wasserbade langsam auf genau 62,5° C. erwärmt. Ist diese Temperatur erreicht, so nimmt man das kleine Becherglas sofort aus dem Bade, kühlt mit kaltem Wasser ab und untersucht die Stärkekörnchen mikroskopisch. Die Roggenstärkekörnchen finden sich bei 62,5° C. fast sämmtlich aufgequollen, die meisten schon geplatzt, fast alle haben ihre ursprünglich linsenförmige Gestalt verändert, zum Theil bis zur Unkenntlichkeit, nur einzelne sind noch ziemlich intact geblieben. Weizenstärkekörnchen sind dagegen zum grössten Theil noch fast ganz unverändert, sie sind noch so stark lichtbrechend, wie normale Stärkekörner und zeigen deshalb scharfe, schwarze Ränder, während die Roggenstärkekörnchen, wenn sie ihre kreisrunde, linsenförmige Gestalt noch behalten haben, meist weiche Umrisse besitzen. Einzelne Weizenstärkekörner sind allerdings auch schon stark gequollen und zeigen deutliche Schichtung, wie umgekehrt einzelne Roggenstärkekörner auch unverändert bleiben, allein das sind Ausnahmen. Am besten macht man gleichzeitig mit der eigentlichen Untersuchung Parallelversuche mit reinem Roggen- und reinem Weizenmehl. Ein Zusatz von 5 % des letzteren soll sich dann in einem Gemisch noch erkennen lassen.

Bezüglich der weiteren Angaben von Wittmack über die mikroskopische Untersuchung von Mehl kann hier nur auf das Original verwiesen werden. Dasselbe gilt von der rein botanischen Abhandlung J. Möller's **) über die Mikroskopie der Cerealien, sowie von den noch nicht zum Abschluss gelangten Untersuchungen von Halenke und Möslinger ***).

---

*) Anleitung zur Erkennung organischer und unorganischer Beimengungen im Roggen- und Weizenmehl. Leipzig, Schäfer.

) Pharm. Centralhalle **25, 508.

***) Correspond. d. freien Vereinig. bayr. Vertreter der angewandten Chemie; Chem. Central-Bl. [3. F.] **15**, 905.

Die Beurtheilung der Resultate von Chocolade-Analysen R. Bensemann*) auf das Verhältniss von wasserunlöslichei nischen Körpern, Fett und Stärke zu einander. Da die Arbeit : Berechnungen beschränkt und neue analytische Methoden nicht begnüge ich mich, dieselbe hier zu erwähnen.

Ahornzucker. Nach Untersuchungen von H. W. Wiley' hält Ahornsaft keine Spur direct reducirenden Zuckers. 28 Analy frischem Safte ergaben im Mittel einen Zuckergehalt von 2,82 % (M: 4,30, Minimum 1,87 %). Bei der Bereitung des Ahornzuckers bil nur verhältnissmässig wenig Invertzucker. In sechs unverfälschten M schwankte der Gehalt an Rohrzucker zwischen 39,22 und 64,45 ; jenige an reducirendem Zucker zwischen 0,21 und 3,24 %; der ' gehalt betrug über 30 %. Im Ahornzucker selbst fand V 7,59—10,75 % Wasser, 0,80—5 % Invertzucker und ziemlich (etwa 84 % Rohrzucker.

Die Veraschung von Rohzuckern führt Lippmann***) aus er den Rohzucker in einer Platinschale oder einem Porzell: trocknet, mit so viel Vaselinöl begiesst, dass der Zucker reichli gleichmässig durchfeuchtet ist, und nun langsam erhitzt. Der wird allmählich dunkler, bildet eine blasige Masse, verkohlt oh tiges Aufschwellen und ohne Gasentwicklung, indem er sich schl entzündet, und hinterlässt eine Kohle, deren Volum kaum grö das der Substanz ist und die sich meist leicht aus der Schale er und leicht verbrennen lässt. Selbst bei 10—20 *g* Zucker gelii Verkohlung leicht. Zur Bestimmung des löslichen Antheils der kann man die Kohle im Extractionsapparate ausziehen.

Die Verwendung des Volumenometers bei der Untersu von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständ Wilh. Thörner†) versucht. Ich verfehle nicht auf diese aufmerksam zu machen, da abzuwarten bleibt, ob die Resultat selben sich praktisch werden verwerthen lassen.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 856. Vergleic! Bensemann's ergänzende Mittheilungen, Repert. f. analyt. Chemie **4**, **5**, 178.

) Chem. News **51, 88. Chemiker-Zeitung **9**, 645.

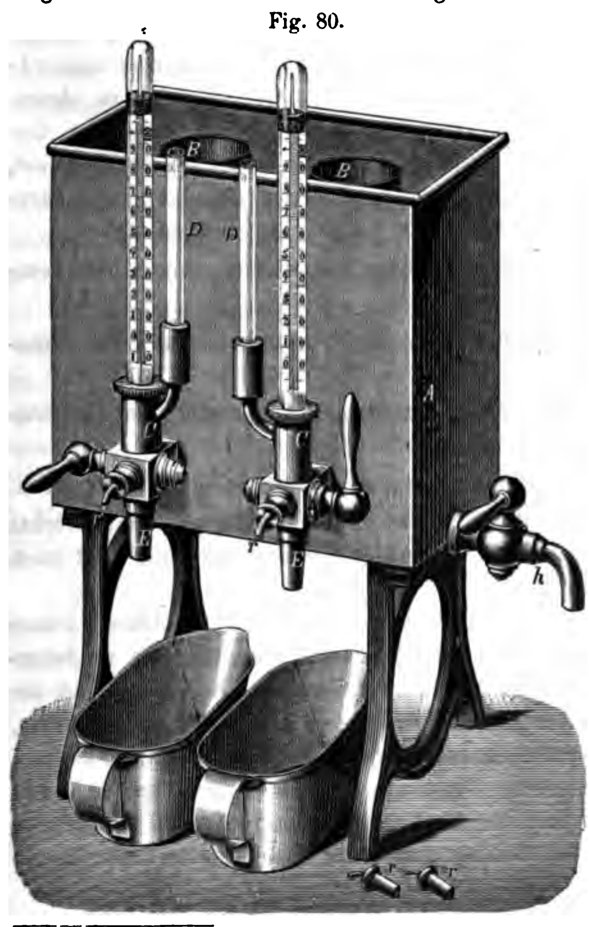
***) Zeitschr. d. Vereins f. Zucker-Ind. **34**, 646.

†) Repert. f. analyt. Chemie **5**, 25.

Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum, welchen R. Heumann*) construirt hat, kann mit Rücksicht auf die gesetzliche Regelung des Prüfungsmodus hier nur ererwähnt werden.

Eine annähernde Bestimmung des Harzgehaltes von Schmier- und Leimseifen bewirkt G. Heiner**), indem er in einer Probe des Untersuchungsobjectes die Gesammtsäuren bestimmt, die Lösung einer zweiten Probe desselben in einem Scheidetrichter aussalzt, die Unterlauge abfliessen lässt und noch einigemal mit Kochsalzlösung nachwäscht. Harzseife, Glycerin u. Verunreinigungen gehen hierbei in die Unterlauge und werden entfernt; die gewaschene Kernseife zerlegt man wiederum mit Schwefelsäure, bestimmt die Fettsäuren, zieht die Menge derselben von derjenigen der Gesammtsäuren ab und erhält aus der Differenz die Menge des Harzes.

Fig. 80.



Zur Ermittelung des Schmierwerthes von Oelen hat W. H. Lepenau***) das in Fig. 80 abgebildete Leptometer construirt.

*) Chemiker-Zeitung 8, 1053.
**) Chemiker-Zeitung 8, 1376.
***) D. R. P. No. 23672.

Zwei zur Aufnahme der zu untersuchenden Oele bestimmte, r
förmige Gefässe B B sind in einem gemeinsamen Behälter A m
Von den unteren, durch geneigte Böden geschlossenen Enden dies
fässe führen seitliche Röhren durch die Vorderwand des Behält
zu den Hahnkörpern C C.

Von den in diesen Körpern befindlichen Dreiweghähnen aus
nach vornhin ein konisch sich erweiternder Canal, welcher zur Auf
der in entsprechende Konen eingesetzten Ausflussröhrchen r r dient
Hahnkörper bilden in ihrem oberen Theil cylindrische Gefässe,
zur Aufnahme der Kugeln von Thermometern dienen und zuglei
hufs Entfernung störender Luftblasen mit den neben einander an
neten Steigröhren D D in Verbindung stehen, welche, in ihrem
Theil aus Glas, zugleich zur Controle der Niveaustände in beide
fässen B B dienen. Behufs leichter Reinigung sind die Röhren
Konen versehen und leicht abnehmbar. Von den Hahnkörpern a
führen Canäle E E zum Ablassen des Inhaltes der Gefässe B B.

Die Bohrungen des Dreiweghahnes gestatten es, sowohl die
munication:

1) zwischen den Gefässen B, den Ausflussröhrchen r und den
röhren D;

2) zwischen den Gefässen B, den Steigröhren D und den Ab
nälen E herzustellen, als auch

3) die Gefässe B bei Unterbrechung des Versuches ganz abzus

In der Abbildung ist Hahn links in der Stellung 1, Hahn
in der Stellung 2 dargestellt, während in Hahnstellung 3 der Grif
unten steht.

Jedem Apparate werden drei mit 1, 2 und 3 bezeichnete
verschieden weiter, unter sich ganz gleich justirter Röhrchen r r
geben. Für alle Apparate, welche die Werkstätte verlassen, si
mit gleichen Ziffern bezeichneten Röhrchen vollkommen gleich j
so dass sie zwischen verschiedenen Apparaten ausgetauscht werden k
Dadurch ist einerseits eine Verständigung unter allen Besitzern
Leptometern, andererseits die Nachlieferung von genau stimm
Röhrchen im Falle der Beschädigung oder des Verlustes ohne
sendung des Apparates ermöglicht.

Der Behälter A wird vor dem Versuch mit Wasser gefüll
kann dieses mit Hülfe der beigegebenen Spirituslampe auf versch

Temperaturen gebracht werden. Die Temperatur des ausfliessenden Oeles wird mit Hülfe der in die Hahnkörper hineinragenden Thermometer bestimmt.

Zum Schutze gegen Verunreinigungen während des Nichtgebrauches werden für die Gefässe B Metalldeckel, für die oberen Oeffnungen der Hahnkörper Metallkonen, für die Ausflussröhrchen Schutzkappen beigegeben. Ausserdem gehören zu jedem Apparat vier Gefässe zum Auffangen von Oel und Wasser.

Jedem Apparat wird eine Gebrauchs-Anweisung beigegeben.

Der Apparat dient zur Ermittelung der Consistenz (Viscosität) der betreffenden Schmiermaterialien bei verschiedenen Temperaturen. Erstere soll bei verschiedenen Oelen im Allgemeinen gleicher chemischer Constitution unter fast gleichen Umständen einen unmittelbaren Vergleichsmaassstab ihrer Verwendbarkeit als Schmiermittel abgeben.

Einen anderen Apparat zur Bestimmung der Viscosität eines Schmieröles hat C. Engler*) angegeben. Da derselbe nach ähnlichen Principien construirt ist, wie der Lepenau'sche Apparat, so wird hier nur auf denselben aufmerksam gemacht.

Echter Dorschleberthran soll nach J. L. Rössler**) mit Königswasser fast sofort ein grünlich-dunkelgelbes Liniment geben, welches nach $^1/_2$ Stunde braun wird und bleibt, während weisser Robbenthran, und selbst ein Gemisch aus gleichen Theilen der beiden Thrane, nur ein blassgelbes, resp. ein schwach nüancirtes Liniment gibt.

Zur Analyse von Pflanzenstoffen hat E. Reichardt***) ein abgekürztes Verfahren unter Benutzung bekannter Methoden zusammengestellt, auf welches hier aufmerksam zu machen ich nicht verfehle.

Prüfung ätherischer Oele. W. H. Langbeck†) gibt an, dass Salicylsäure leichter in sauerstoffhaltigen, schwerer in sauerstofffreien Oelen löslich ist. Am meisten lösen davon die Oele der Labiaten, in der Regel weniger die der Umbelliferen, am wenigsten die der Coniferen. Letztere würden sich also durch eine Abnahme des Lösungsvermögens für Salicylsäure in Mischungen eventuell constatiren lassen. Langbeck hat seine Angaben durch eine umfangreiche Tabelle über das Lösungsvermögen

*) Chemiker-Zeitung **9**, 190.

) Industrie-Blätter **21, 53.

***) Archiv d. Pharm. **222**, 415.

†) Repert. für analyt. Chemie **4**, 178.

verschiedener Oele und Oelmischungen für Salicylsäure vervollstä
ich muss mich jedoch hier damit begnügen, auf diese Tabelle au
sam zu machen.

Secale cornutum. Frisches Mutterkorn gibt nach Kos
beim Stehenlassen von 2 *g* des Pulvers mit 5 *cc* Aether unter ö
Umschütteln einen fast farblosen Auszug; bei jährigem Mutterkc
der Auszug deutlich gelb gefärbt. Nach Bernbeck**) 'ist der
zug des frischen Mutterkornes mit Benzin, Schwefelkohlenstoff
säurefreiem Aether neutral, der des älteren, durch Zersetzun
darin enthaltenen Fettes, mehr oder minder sauer (ranzig). Ae
verhalten sich alle ölhaltigen Samen und Früchte.

Mentholstifte werden in neuerer Zeit mit dem erheblich bill
Thymol verfälscht. Bernbeck benutzt zum Nachweis des let
die Identitätsreaction der Pharmakopöe,***) während Leuken†)
Eykmann's Vorgang etwas des Untersuchungsobjectes in 1 *cc* E
löst, 5—6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 1 Tropfen Sal
säure zufügt. Bei Gegenwart von Thymol entsteht eine blaue Fä
die bei grösseren Mengen desselben Dichroismus zeigt (roth be
fallendem, blau bei durchfallendem Lichte ist). Phenol untersc
sich bei dieser Reaction durch rein violettrothe Färbung von Tl
Salicylsäure, Menthol, Camphol und Borneol geben unter obige
dingungen keine Farbenreaction.

Ueber Erkennung und Bestimmung des Ammoniakharzes m
Natriumhypobromits hat P. C. Plugge††) eine Arbeit veröffen
auf welche bei dem beschränkten Interesse des Gegenstandes hie
aufmerksam gemacht werden kann.

Antipyrin (wahrscheinlich Dimethyloxychinizin), welches neuer
als Antipyreticum arzneilich viel gebraucht wird, ist nach

*) Pharm. Ztg. **29**, 831.

) Ebendaselbst **29, 858.

***) In der vierfachen Menge Schwefelsäure gelöst ergibt Thymol eine
liche, bei gelindem Erwärmen schön rosenroth werdende Flüssigkeit. Wi
selbe in das 10fache Volumen Wasser eingegossen, und digerirt man mit
Ueberschuss von Bleiweiss, so nimmt das daraus gewonnene Filtrat auf Zumis
einer äusserst geringen Menge Eisenchlorid eine schöne violettblaue Far

†) Pharm. Ztg. **29**, 850.

††) Archiv d. Pharm. **221**, 801.

Schweissinger*) ein voluminöses, krystallinisches Pulver von röthlich grauer bis weisser Farbe. Es ist in 50 Theilen Aether, leicht in Alkohol und in Chloroform löslich, 10 Theile Antipyrin lösen sich bei 15 ° C. in 6 Theilen Wasser, bei höherer Temperatur steigert sich die Löslichkeit sehr. Das Antipyrin schmilzt bei 113 ° C., färbt sich bei weiterem Erhitzen zuerst roth, dann braun unter Bildung eines brenzlich, wie Bernsteinöl, riechenden Rückstandes, der sich in Chloroform mit rother Farbe löst, auch löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, unlöslich in Benzin, Terpentinöl, Kalilauge ist. Salzsäure ist ohne Einfluss auf den Körper, Salpetersäure (1,185 specifisches Gewicht) in der Kälte ebenfalls; beim Erwärmen tritt aber plötzlich Rothfärbung ein, und bei weiterem Erhitzen findet Abscheidung eines purpurrothen Oeles und eines braunen harzartigen Körpers statt. Die meisten allgemeinen Alkaloidreagentien geben mit Antipyrin Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit demselben nur schwach gelblich. Die wichtigsten Reagentien zur Erkennung des Antipyrins sind Eisenchloridlösung, salpetrige Säure, rauchende Salpetersäure. Eisenchlorid färbt eine verdünnte Antipyrinlösung**) (1 : 1000) intensiv rothbraun, die Färbung verschwindet auf Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure. Die nachstehende Tabelle zeigt das Verhalten einiger ähnlich reagirenden Substanzen bei derselben Reaction:

	Nach Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid.	Nach Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure
Carbolsäure . . .	blau	schwarzgelb
Salicylsäure . . .	violettblau	farblos
Resorcin	blau	gelbbraun
Kairin	zuerst hellbraun, dann schmutzig dunkelbrn.	purpurroth
Antipyrin . . .	rothbraun	farblos
Chinin	farblos	farblos.

Setzt man zu einer neutralen Lösung des Kairins einige Tropfen Chlorkalklösung, so entsteht eine rothe, bald in schmutzig braunroth

*) Archiv d. Pharm. **222**, 686.

**) Man kann die Reaction auch mit einem Fragment festen Antipyrins auf einem Porzellanteller anstellen; in diesem Falle wird mittelst des Glasstabes ein Tropfen Reagens zugefügt.

übergehende Farbe, während bei derselben Reaction Antipyrin voll men farblos bleibt. Gibt man jetzt einen Tropfen Salzsäure zu wird die Lösung des Kairins klar gelb, während das Antipyrin e weissgelben Niederschlag fallen lässt. Salpetersaures Quecksilber gibt mit Antipyrin einen weissen Niederschlag, während mit K eine orangegelbe Farbe, darauf ein schmutzigbrauner Niedersc eintritt.

Salpetrige Säure, respective rauchende Salpetersäure, erzeug verdünnten Lösungen des Antipyrins eine schöne grüne Färbung. Reaction ist höchst charakteristisch und unterscheidet das Antipyrin allen anderen bis jetzt im Handel befindlichen Körpern. Wird verdünnte Antipyrinlösung (1:1000) mit einem Tropfen rauche Salpetersäure versetzt, so entsteht die erwähnte grüne Färbung, we sich in der Kälte mehrere Tage lang hält. Erhitzt man jetzt Flüssigkeit und setzt dann einen weiteren Tropfen rauchende Salp säure zu, so färbt sich die Lösung zuerst hellroth, dann blutroth, scheidet bei weiterem Erhitzen ein purpurfarbiges Oel ab, das sic Chloroform, nicht aber in Schwefelkohlenstoff und Benzin löst.

Antipyrin wirkt zersetzend und lösend auf Quecksilberchlorür.

Im Harn ist das Antipyrin direct durch Eisenchlorid nachweis dunkle Harne muss man auf ein geringes Volumen eindampfen, Thierkohle entfärben und das Filtrat prüfen. Zum Unterschiede Aethyldiacetsäure, welche bei der Destillation in das Destillat über und mit Eisenchlorid eine ganz ähnliche Färbung liefert, gibt das stillat des Antipyrinharnes mit Eisenchlorid keine Reaction.

Zur möglichsten Isolirung des Antipyrins aus Harn wird der centrirte und mit Thierkohle entfärbte Harn mit dem mehrfachen lumen absoluten Alkohols gemischt, von der grossen Menge abgeschied Salze abfiltrirt, das eingedunstete Filtrat zur Krystallisation des H stoffes bei Seite gestellt, nochmals krystallisiren gelassen und die l Mutterlauge bezüglich ihres Verhaltens zu Reagentien geprüft.

Thallin (Tetrahydroparachinanisol), ebenfalls ein neues Antip ticum, ist bezüglich seiner Reactionen von G. Vulpius*) st worden. Da dieses Heilmittel jedoch noch gar zu wenig angewe wird, möchte ich vorläufig nur auf die citirte Arbeit aufmerk machen.

---

*) Archiv d. Pharm. **222**, 840.

Die Methoden der Bestimmung des Morphiums im Opium sind von v. Perger*) in Gemeinschaft mit J. V. Janovski, R. Kämpf, C. Hornoch, R. Spängler und von F. A. Flückiger in umfangreichen Veröffentlichungen vergleichend bearbeitet worden. Da sich diese Arbeiten im Auszug nicht gut wiedergeben lassen, so kann hier nur auf dieselben aufmerksam gemacht werden.

Zur Kritik der Prüfungsmethoden der Pharmacopoea Germanica ed. alt. hat K. Thümmel**) eine längere Arbeit veröffentlicht, welche sich leider im Auszuge nicht wohl wiedergeben lässt und daher im Original nachzulesen ist. Dasselbe gilt von den Mittheilungen Th. Poleck's***) über Liquor ferri sesquichlorati, sulfurici oxydati und plumbi subacetici.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

Franz Hofmeister.

Zur Bestimmung der Chloride in thierischen Flüssigkeiten. Ich habe seiner Zeit über eine von Carl Arnold†) empfohlene Modification der von Volhard angegebenen Methode der Chlortitrirung berichtet, welche eine rasche und genaue Bestimmung des Chlors im Harn ohne vorhergehende Veraschung gestattet. Nach Arnold's††) neuerdings mitgetheilten Erfahrungen ist das Verfahren auch bei anderen thierischen Flüssigkeiten anwendbar. Seine Untersuchungen erstreckten sich auf Harn verschiedener Herkunft (Hund, Pferd, Schaf, Katze, Ziege, Kaninchen, Rind und Schwein), auf Blutserum von Pferd und Hund, auf Kuh- und Ziegenmilch, auf verschiedene pathologische eiweisshaltige Flüssigkeiten, endlich auf absichtlich mit Eiweiss, Propepton, Pepton und Traubenzucker versetzte Harne. Je nach der Natur der untersuchten Flüssigkeit fand es Arnold zweckmässig, kleine Aenderungen an dem ursprünglichen Verfahren eintreten zu lassen. In Betreff der Ausführung im Harn empfiehlt er jetzt 10 *cc* desselben in einem 100 *cc* fassenden Messkölbchen mit 20—30 Tropfen officineller Salpetersäure (oder die

*) Journ. f. prakt. Chemie **29**, 97; Chem. Central-Bl. [3. F.] **15**, 686.
) Archiv d. Pharm. **222, 793.
***) Archiv d. Pharm. **222**, 890.
†) Diese Zeitschrift **20**, 592.
††) Archiv für die gesammte Physiologie von E. Pflüger **35**, 541.

entsprechende Menge Harnbarytlösung mit der Hälfte Salpetersäure n
zu versetzen, dann 2 *cc* Eisenammonalaunlösung und 10—15 Tr
einer 8—10 procentigen Permanganatlösung hinzuzufügen. Ist die
standene dunkle Färbung verschwunden, so ist so lange $^1/_{10}$ Normalsi
lösung zuzusetzen, bis die durch einen von Zeit zu Zeit aus der be
abgelesenen Bürette zufliessenden Tropfen Rhodanlösung bewirkte
bung nicht mehr allmählich, sondern sofort verschwindet, oder bi
an der Wand herabfliessender Tropfen der Silberlösung keine we
Fällung hervorbringt. Hierauf wird auf 100 *cc* aufgefüllt und die
stimmung in der früher beschriebenen Weise zu Ende geführt. Bei
ganz frischen Harnen ist es vor Ausführung der Titrirung nothwe
sich von der Abwesenheit salpetriger Säure zu überzeugen, indem
eine Probe Harn mit etwas Salpetersäure und Eisenammonalaunl
versetzt und beobachtet, ob ein Tropfen Rhodanlösung Röthung he
ruft. Ist dies nicht der Fall, so muss die salpetrige Säure durch
kochen des mit Salpetersäure versetzten Harns entfernt werden.
Titrirung ist dann erst nach dem Erkalten vorzunehmen.

In Betreff anderer thierischer Flüssigkeiten hebt Arnold he
dass bei denselben, im Falle sie keine störenden Schwefelverbindu
enthalten, der Zusatz des Permanganats unterbleiben kann. Bei Ei
enthaltenden Flüssigkeiten ist eine vorhergehende Ausfällung de
weisses nicht nöthig, doch ist es zweckmässig, bei sehr hohem Eiw
gehalt 10 *cc* mindestens auf 100 *cc* zu verdünnen, da sonst das V
des Niederschlags nicht mehr vernachlässigt werden dürfte. In der M
können die Chloride direct ohne jede Filtration bestimmt werden,
hält es Arnold hier, wie auch beim Blutserum, für rathsam, nach
Zusatz der Salpetersäure auf ein bestimmtes Volum zu verdünnen
erst zu dem gemessenen Filtrate Silberlösung hinzuzufügen, in welc
Falle das Chlorsilber dann nicht mehr abfiltrirt werden muss.

Die mitgetheilten Beleganalysen zeigen eine sehr gute Uebe
stimmung zwischen den einerseits in den nativen Flüssigkeiten
Volhard-Arnold, andererseits in der Asche nach Volhard e
tenen Zahlen.

Ein anderes Verfahren, welches gestattet das Chlor im Harn
vorausgehende Veraschung zu bestimmen, bringt W. Zuelzer*
Vorschlag. Ein bestimmtes Harnvolum, 10—15 *cc*, wird mit Salp

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 320.

säure angesäuert und mit Silbernitrat ausgefällt. Das erhaltene Chlorsilber wird abfiltrirt, mit Ammoniak gelöst, die Lösung in eine 300 *cc* fassende Maassflasche gebracht und hier erst behufs Abscheidung des Silbers mit einer farblosen Lösung von Schwefelammonium oder Schwefelkalium*), sodann behufs Beseitigung des überschüssigen Schwefels mit Cadmiumnitrat ausgefällt. Nun wird auf 300 *cc* aufgefüllt, gut umgeschüttelt, filtrirt und in einem aliquoten Theile des Filtrats das Chlor nach Mohr titrirt. Das Verfahren nimmt nach Zuelzer eine halbe Stunde in Anspruch. Belege über die zu erzielende Genauigkeit sind nicht mitgetheilt.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in Proteïnsubstanzen. Die mangelhafte Uebereinstimmung in den Angaben über den Schwefelgehalt des Caseïns gaben O. Hammarsten**) Veranlassung nachstehende, zur Bestimmung des Schwefels in Eiweissstoffen dienende Methoden einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen.

1) Die Methode von Liebig. Dieselbe kam in zwei Modificationen in Verwendung; in der ursprünglichen Form (1 a), bei welcher die Substanz auf ein erkaltetes, geschmolzenes Gemenge von Kalihydrat und Salpeter gebracht und mit diesem vorsichtig zum Schmelzen, dann unter Umrühren, und nöthigenfalls unter weiterem Salpeterzusatz, bis zur völligen Oxydation erhitzt wird; ferner in der jetzt meist üblichen Form (1 b), bei welcher die mit wasserfreiem kohlensaurem Natron innig gemengte Substanz in ein schmelzendes Gemenge von Aetzkali und Salpeter eingetragen wird.

2) Ein von Hammarsten herrührendes Verfahren, welches von Liebig's Methode besonders darin abweicht, dass das Eiweiss erst im Wasserbade mit Salpetersäure so weit oxydirt wird, dass nur ein unbedeutender, der Hauptmasse nach krystallinischer Rückstand zurückbleibt. Bei echten Eiweisskörpern genügt hierzu eine Salpetersäure von 25 %, während zu gleich weitgehender Zersetzung von Leim rauchende Salpetersäure, und zwar, wenn eine zu heftige Reaction vermieden werden soll, erst nach Auflösen der Substanz in 25 procentiger Salpetersäure, in Verwendung kommen muss. Der im Wasserbad zur Trockne

*) Zuelzer benutzt eine Lösung, wie sie durch Sättigen einer nicht concentrirten Kalilauge mit Schwefelwasserstoff und Zufügen eines gleichen Volums der ursprünglichen Lauge erhalten wird.

**) Zeitschrift für physiologische Chemie 9, 273.

gebrachte Rückstand wird mit Hülfe von kohlensaurem Natron
2 *g* wasserfreies Salz auf 1 *g* Substanz) in Wasser gelöst, die
im Silbertiegel zur Trockne verdunstet und der Rückstand nac
gängigem Trocknen bei 150—170° durch vorsichtiges Erhitze
brannt, wobei die Oxydation durch wiederholten Zusatz sehr
Mengen feinst gepulverten Salpeters beschleunigt werden kann.

3) Die von O. Löw *) angegebene Modification des von
und Schiff **) zur Bestimmung der Halogene empfohlenen Verf
Bei diesem Verfahren wird die Substanz mit dem zwanzigfache
wichte eines Gemisches von einem Theil chlorsauren Kalis un
Theilen kohlensauren Natrons gemengt und in einen Platintiegel ge
Ueber das Gemenge wird eine Platinschale gestülpt, angedrück
das Ganze umgekehrt, worauf in den Raum zwischen Tiegel und
noch etwas von dem Salzgemisch gebracht wird. Dann erhitz
langsam und glüht. Hammarsten fand, dass bei diesem Ve
öfter trotz grösster Vorsicht keine ruhige Verbrennung zu erreich
und kleine Verluste stattfanden.

4) Die Methode von Claësson ***).

5) Die Methode von Sauer in der von Mixter †) angeg
Form. Bei Ausführung dieses Verfahrens wich Hammarsten i
von der am angeführten Orte gegebenen Vorschrift ab, als er
verengten Theil des Verbrennungsrohres eine aus dicht zusammenge
Platindrahtnetz hergestellte Spirale einführte, wodurch die Verbr
wesentlich erleichtert wird, ferner in das gegen die eingeengte
des Verbrennungsrohres ziehende Ende des inneren Glasrohres ein
Platinrohr einbrachte, um Zusammenschmelzen oder zu starke Ver
der Rohrmündung zu verhüten.

Mit Hülfe der angeführten Methoden bestimmte Hamma
den Schwefelgehalt in einer Reihe von Caseïnpräparaten, im Eieral
und in käuflicher Gelatine. Die Resultate stimmten bei sämmt
Methoden überein, mit Ausnahme der zur Zeit am häufigsten ben
Modification des Liebig'schen Verfahrens 1 b, welche constant un
0,1 % zu niedrige Zahlen lieferte.

*) Archiv für die gesammte Physiologie von E. Pflüger **31**, 394.
) Diese Zeitschrift **18, 480.
***) Diese Zeitschrift **22**, 177.
†) Diese Zeitschrift **22**, 581.

Von den übrigen Methoden gibt Hammarsten für die meisten Fälle der alten Liebig'schen Methode (1 a) den Vorzug und empfiehlt seine Modification derselben (2) nur für den Fall, dass von einer sehr schwefelarmen Substanz eine grössere Menge in Arbeit genommen werden muss. Weniger leicht gelingt die Verbrennung nach Löw's Verfahren (3), welches überdies den Nachtheil hat, dass die resultirenden Lösungen stets sehr reich an Salzen sind.

Die Methode von Claësson (4) empfiehlt Hammarsten angelegentlich als elegant und leicht ausführbar, nur schliesst die Anwendung des Schiffchens die Verbrennung grösserer Mengen, namentlich voluminöser Substanzen, aus, was bei sehr schwefelarmen Eiweissstoffen in's Gewicht fällt.

Derselbe Nachtheil haftet auch dem Verfahren von Sauer-Mixter (5) an, welches andererseits mit dem vorigen den Vortheil gemein hat, dass die resultirenden Lösungen keine fremden Salze enthalten. Doch ist seine Handhabung minder einfach; namentlich ist es schwieriger, den Gang der Verbrennung zu controliren und dieselbe völlig zu Ende zu führen.

Ueber die Titrirung des Harnstoffs nach Liebig hat neuerdings Th. Pfeiffer*) ausführliche Untersuchungen angestellt, welche ihn, im Gegensatz zu Pflüger**) und dessen Schülern, zu der Ueberzeugung führten, dass die Rautenberg'sche***) Modification der Liebig-schen Methode bei Anwendung von kohlensaurem Kalk als Neutralisationsmittel unter allen Umständen richtige Resultate gibt, und dass auch die von Rautenberg angegebene Correction für Kochsalz unter gewissen Einschränkungen sehr wohl verwendbar ist. In Betreff der näheren Begründung verweise ich, da die ausführliche Arbeit einen kurzen Auszug nicht gestattet, auf die Originalmittheilung.

Ein vereinfachter Apparat zur Bestimmung des Harnstoffs mit Bromlauge ist neuerdings von A. W. Gerrard †) beschrieben worden. Nach dem mir vorliegenden Referate unterscheidet sich derselbe von dem zu gleichem Zwecke von Knop angegebenen im Wesentlichen dadurch, dass der zur Aufsammlung dienende Cylinder statt der Cubikcentimeter-

*) Zeitschrift für Biologie **20**, 540

) Diese Zeitschrift **19, 375.

***) Diese Zeitschrift **2**, 90.

†) Pharmac. Journ. Sér. **3**, 755. Archiv der Pharmacie [3. R.] **23**, 283.

theilung eine Graduirung trägt, welche direct den Procentgeh: Harns an Harnstoff angibt.

Ueber Bestimmung der Oxalsäure im Harn. Das von O. Schul empfohlene Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Oxalsä Harn liefert regelmässig viel höhere Werthe, als das von Neuba angegebene. Gewöhnlich führt man diesen Unterschied darauf : dass das nach Schultzen erhaltene Calciumoxalat mit anderen salzen verunreinigt ist und gibt dem Neubauer'schen Verfahr Vorzug. Nach von Wesley Mills***) ausgeführten Versucl jedoch diese Auffassung, wenigstens was Menschenharn betrifft, gründet. Mills führte an vier verschiedenen Proben von Mensch die Bestimmung nach beiden Methoden aus und erhielt in der T! Uebereinstimmung mit der herrschenden Ansicht, viel höhere nach dem Schultzen'schen Verfahren; die Untersuchung der l schläge ergab jedoch, dass dieselben nur mit unwägbaren Spur schwefelsaurem und phosphorsaurem Kalk verunreinigt waren, w selben auch in dem nach Neubauer erhaltenen Niederschlag ange werden können. Darnach sind die nach Schultzen's Verfahren tenen Zahlen als die richtigeren anzusehen.

Die Ausführung der Bestimmungen geschah in der von den A angegebenen Weise mit unerheblichen Modificationen. Hervorz wäre nur, dass sich bei dem Vorgange nach Schultzen die B lung des mit Alkohol, Aether und Wasser ausgewaschenen Nieder mit Essigsäure auf dem Filter als überflüssig erwies. Der Nieder wurde sofort in einen Kolben gebracht, mit Salzsäure erwärmt, die l filtrirt und das erhaltene klare Filtrat (sammt Waschwasser) mi moniak alkalisch, dann mit Essigsäure sauer gemacht. Der nach 2- digem Stehen abgeschiedene Niederschlag wurde auf's Filter get ausgewaschen, getrocknet und schliesslich als Aetzkalk gewogen.

Minder einfach gestaltet sich die Ausführung der Bestimmung Schultzen im Hundeharn, da wegen grösseren Salzgehaltes des das erhaltene Kalkoxalat mit erheblichen Mengen schwefelsaure phosphorsauren Kalks verunreinigt zu sein pflegt, von denen (durch zwei- oder dreimaliges Lösen mit Salzsäure und Wiederau:

*) Diese Zeitschrift 8, 521, ausführlich im Archiv für Anat. u. Pl 1868, pag. 719.

**) Diese Zeitschrift 8, 521.

***) Archiv f. pathol. Anatomie von R. Virchow 99, 305.

mit Ammoniak und Essigsäure befreit werden kann. Diese Behandlung ist auch dann nicht überflüssig, wenn der erst erhaltene Niederschlag nach Schultzen's Vorschrift sofort auf dem Filter mit Essigsäure gewaschen wurde; doch genügt dann zur Reinigung eine zweimalige Ausführung derselben.

Neue Reactionen auf Trauben- und Milchzucker hat M. Rubner *) beschrieben. Dieselben beruhen auf dem Verhalten dieser Zuckerarten gegen Bleizucker und Ammoniak. Versetzt man eine verdünnte Traubenzuckerlösung mit etwas Bleizuckerlösung und fügt tropfenweise Ammoniak hinzu bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, so färbt sich der Niederschlag beim Stehen in der Kälte allmählich, rasch beim Erwärmen, erst gelblich, dann rosenroth oder fleischroth. Der Zusatz der Reagentien muss in der angegebenen Reihenfolge geschehen. Auch ist es rathsam, auf etwa 20 *cc* der Zuckerlösung 1—1,5 *cc* Bleizuckerlösung von in den Laboratorien gebräuchlicher Concentration hinzuzusetzen. Die Empfindlichkeit der Probe ist recht beträchtlich. Rubner vermochte noch mit 5 *cc* einer Traubenzuckerlösung von 0,02 % gelbröthliche Färbung zu erzielen. Durch Mischung mit fremden Substanzen wird die Empfindlichkeit herabgesetzt, bleibt aber immerhin so gross, wie die des Barfoed'schen Reagens. **)

Eine zweite Traubenzuckerreaction ist folgende: Versetzt man eine Traubenzuckerlösung mit einer grösseren Menge gepulverten Bleizuckers, kocht einige Zeit und fügt tropfenweise Ammoniak zu, bis eben ein dauernder Niederschlag entsteht, so färbt sich fast unmittelbar die Lösung, je nach der Concentration, gelb oder roth; dann setzt sich ein ebenso gefärbter Niederschlag ab, der aber bald eine an Bleioxyd erinnernde, gelbe Farbe annimmt. Die verwendete Menge Bleizucker muss bei 10 *cc* einer Zuckerlösung von 2 % etwa 4 *g*, bei der gleichen Menge einer Lösung von 1 % etwa 2 *g* betragen. Unter 1 *g* ist es, selbst bei sehr geringem Zuckergehalt, nicht räthlich herabzugehen. Die Empfindlichkeit reicht über 0,1 % Zucker hinaus. Beide Reactionen sind in der angegebenen Weise dem Traubenzucker eigenthümlich; Rohrzucker oder Dextrin geben, in der gleichen Weise behandelt, keine Färbung, Milchzucker zeigt ein wesentlich anderes Verhalten.

Wird eine Milchzuckerlösung 3—4 Minuten mit Bleizucker ge-

---

*) Zeitschrift für Biologie **20**, 397.

) Diese Zeitschrift **12, 27.

kocht, so färbt sie sich gelb bis bräunlich. Träufelt man c
moniak zu, so lang sich der entstehende Niederschlag noch lös
zunächst stärkere gelbe, dann eine sehr intensive ziegelrothe
sodann Trübung und Abscheidung eines kirschroth bis kupfer
färbten, pulverigen Niederschlags ein. Meist finden sich dan
Wand des Gefässes kleine, rothe Kryställchen; die überstehend
keit ist ungefärbt. Zum Gelingen der Probe ist die Verwendung
Mengen Bleizucker nothwendig, da sonst bloss ein schmutzigbraune
schlag erhalten wird. Das Optimum des Zusatzes findet **Rub**
10 *cc* einer Milchzuckerlösung von 2 % bei 8 *g*, für die gleicl
einer einprocentigen Lösung bei 4 *g* Bleiacetat. Bei 0,1 % h
mit 0,5—1,0 *g* deutliche Reaction erhalten, doch ist es bei
dünnten Flüssigkeiten zweckmässiger den Bleizucker in Lösung zu
Die Empfindlichkeit der Probe reicht bis zu einem Gehalt von
herab.

Die angeführten Reactionen eignen sich auch für den Nac
Harn, mit dem sie sogar leichter gelingen als mit wässerigen l
Der störende Einfluss der Phosphate kann durch vorgängige
des Harns mit essigsaurem Eisen, oder besser durch Abfiltriren
erst auf Bleizuckerzusatz ausfallenden Niederschlags beseitigt wer
Interesse ist für die Harnuntersuchung besonders die letzt a
Probe, da es bisher an einem rasch ausführbaren Verfahren zu
weis von Milchzucker im Harn gefehlt hat. Bei Ausführung die
werden 10 *cc* des Harns, welcher bereits von den durch Blei
Substanzen befreit ist, mit 3 *g* Bleizucker einige Minuten gek
dann siedendheiss mit Ammoniak versetzt. **Rubner** konnte
Weise noch bei einem Gehalt von 0,02 % deutliche, wenngleich
Färbung erzielen. Harne von hohem specifischem Gewicht (übe
werden zweckmässig vor Anstellung der Probe entsprechend v

Phenylhydrazin als Reagens auf Zucker im Harn.
E. Fischer*) entdeckte Eigenschaft des Traubenzuckers, mit
hydrazin eine schwer lösliche, krystallinische Verbindung (Pl
kosazon) einzugehen, lässt sich nach R. v. Jaksch**) und P. Gro

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 579.

**) Mittheilungen des Wiener medicinischen Doctoren-Collegiums,
Separatabdruck, vom Verfasser eingesandt.

***) Annali di Chim. appl. alla Farmacia **79**, 258. Archiv der P
[3. R.] **23**, 117.

auch zum Nachweis von Zucker im Harn benutzen. 50 *cc* des Harns werden mit einer Lösung von 2 *g* reinem salzsaurem Phenylhydrazin und $1^1/_2$ *g* essigsaurem Natron in 20 *cc* Wasser versetzt und im Wasserbad erwärmt. Ist Zucker vorhanden, so fällt nach 10—15 Minuten Phenylglukosazon in unter dem Mikroskop leicht kenntlichen, gelben, häufig sternförmig gruppirten Nädelchen aus. Sollte der Niederschlag amorph sein, so lässt er sich aus Alkohol in Krystallen erhalten. Nach Grocco gelingt der Nachweis noch bei einem Gehalt von 0,01 *g* Zucker im Liter und ist den üblichen Zuckerproben gegenüber durch Zuverlässigkeit ausgezeichnet, da keine andere Substanz hierbei ein dem Zucker ähnliches Verhalten zeigt.

Die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch auf optischem Wege führt Harvey W. Wiley *) in der Art aus, dass er die Eiweisskörper mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und Salpetersäure oder von Quecksilberjodid in Essigsäure fällt und das Filtrat polarisirt.

Eine neue Eiweissreaction beschreibt D. Axenfeld.**) Säuert man eine Eiweisslösung mit Ameisensäure an, fügt Goldchloridlösung von 0,1 % Tropfen für Tropfen hinzu und erwärmt, so entwickeln sich Gasblasen an den Wänden, die Lösung wird erst rosenroth, dann prächtig purpurroth, auf weiteren Zusatz blau und endlich setzt sich ein blauer, flockiger Niederschlag ab. Der Uebergang zum Blau erfolgt um so rascher, je verdünnter die Eiweisslösung ist. Nur die Rothfärbung ist für Eiweiss charakteristisch. Blau- oder Violettfärbung wird auch durch andere organische Stoffe als: Traubenzucker, Stärkmehl, Glykogen, Leucin, Tyrosin, Kreatin, Harnsäure, Harnstoff hervorgebracht. Reine Gelatine gibt eine dichroistische, braune und röthliche Färbung, weniger reine (wohl eiweisshaltige) Leimsorten zeigen bei genügender Concentration die Purpurfarbe. Auch Gummilösung gibt eine schöne purpurrothe Färbung, welche jedoch zum Unterschied von der Eiweissreaction durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge in Orangegelb übergeht. Die Reaction gelingt mit reinen Eiweisslösungen noch bei einer Verdünnung von 1 : 1000000. Anwesenheit von Kochsalz, Harnstoff, Harnsäure oder Traubenzucker verhindert die Reaction nicht, wenn diese Substanzen nicht in gar zu

---

*) Americ. Chem. Journ. **6**, 289. — Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, Referatenband 127.

**) Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften 1885, p. 209.

grossen Mengen zugegen sind, nur bedarf es dann eines grös
satzes von Ameisensäure und Goldchlorid.

Die Bestimmung des Caseïns in der Kuhmilch führen J.]
und Th. Weyl*) zu technischen Zwecken in folgender Weise

30 *cc* der gut umgeschüttelten Milch werden aus einer F
60 *cc* Wasser zufliessen gelassen, dann unter stetem Umrühren
0,1 procentiger Schwefelsäure versetzt. Der Caseïnniederschlag w
mehrstündigem Stehen in der Kälte auf das Filter gebracht, mi
Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet, gewogen und verascht
über der gebräuchlichen Fällung mit Essigsäure und Kohlen
das Verfahren das Ersparen einer Operation — des Einleitens de
säure — voraus, auch soll es nach Angabe der Verfasser re
einen gut auszuwaschenden Niederschlag und klare Filtrate liefe
gegen sind die danach ausgeführten Bestimmungen, nach den m
ten Beleganalysen zu schliessen, constant mit einem kleinen V
Betrage von etwa 2 % des Gesammtcaseïns behaftet.

Das Verhalten des Serumalbumins zu Säuren und Neut
hat E. Johannsen**) untersucht. Dabei ergab sich eine u
hohe Widerstandsfähigkeit desselben gegen Säuren. Zusatz v
säure bis zu 1 oder 2 %, von Salzsäure bis 0,25 % war auch
Monat dauernder Einwirkung ohne Einfluss. Durch 0,5 %
war Bildung von Acidalbumin in 16 Tagen, durch 1 % in
durch 2 % in 24 Stunden, durch 3 % in 5 Stunden zu erzie
höhung der Temperatur auf 40° begünstigte die Umwandlung
Maasse. Bei ähnlichen, an mit Bittersalz gesättigten Serumeiweis
angestellten Versuchen erfolgte die Einwirkung der Säuren n
samer. So blieb der durch Zusatz von 1 % Salzsäure aus de
gefällte Eiweissniederschlag durch mindestens 10 Tage unverän

Auf dieser Resistenz gegen Säuren beruht die zuerst von Eichw
dann von mir †) bemerkte Möglichkeit, durch vorsichtigen Sä
zu der mit Salz gesättigten Eiweisslösung unverändertes Alb
fällen. Ich habe seiner Zeit hervorgehoben, dass sich dieses V
zur Gewinnung von reinem Albumin benutzen lässt. Auch Joh

*) Zeitschrift für physiologische Chemie 9, 246.
**) Zeitschrift für physiologische Chemie 9, 310.
***) Beiträge zur Chemie der gewebebildenden Substanzen. Berlin 1
†) Diese Zeitschrift 20, 319.

beschreibt ein dahin zielendes Verfahren. Das Albumin wird durch Zusatz von 0,5—1,0 procentiger Essigsäure aus der mit Bittersalz gesättigten Lösung ausgefällt, abgepresst, wieder gelöst und durch Wiederholung der Procedur und schliesslich mit Hülfe der Dialyse gereinigt. Johannsen fand das so erhaltene Albumin weniger klar und löslich, als solches, welches nach der Methode von Starke*) — Eintragen von Glaubersalz in die mit Bittersalz gesättigte Eiweisslösung — erhalten wird.

Ueber den Einfluss der Reaction auf die getrennte Bestimmung von Albumin und Globulin im Harn. Hammarsten empfiehlt für die Ausführung seines Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Globulin und Albumin nativ sauren Harn, oder, falls er alkalisch reagirte, mit Essigsäure schwach angesäuerten zu verwenden. Da aber nach meinen**) Erfahrungen aus einer mit schwefelsaurer Magnesia gesättigten Albuminlösung durch saures Phosphat, also jenes Salz, das die saure Reaction des Harns bedingt, Albumin als solches gefällt wird, so hat es A. Ott***) unternommen festzustellen, inwiefern dieser Umstand der Anwendung des Hammarsten'schen Verfahrens auf den Harn entgegensteht. Indem er reine Albumin- und Globulinlösungen mit wechselnden Mengen sauren und neutralen Phosphats versetzte und sodann mit Bittersalz sättigte, konnte er zeigen, dass reines Albumin durch schwefelsaure Magnesia aus einer phosphathaltigen Lösung nur dann gefällt wird, wenn die Menge der in Form von saurem Phosphat vorhandenen Phosphorsäure mehr denn die Hälfte der Gesammtmenge derselben beträgt. Ist der Gehalt an saurem Phosphat bedeutender, so fällt ein um so grösserer Theil des Albumins aus, je mehr das saure Salz überwiegt. Ist bloss saures Phosphat vorhanden, so ist die Abscheidung eine vollständige. Im Gegensatz dazu fand Ott, dass die Ausfällung von Globulin durch Sättigen mit Bittersalz bei ganz verschiedenem Verhältniss des in Lösung befindlichen sauren und neutralen Phosphats gut von statten geht. Danach hat man bei Ausführung der Methode im Harn darauf zu achten, dass mindestens die Hälfte der Phosphorsäure in Form von neutralem Salz vorhanden ist. Es lässt sich dies nach Ott leicht an der Reaction des Harns erkennen. Es reagirt nämlich eine Phosphatlösung, in welcher $^1/_5$ der Phosphorsäure als saures Phosphat enthalten ist, amphoter, bei $^1/_{10}$ saurem Phosphat ist die saure, bei $^3/_{10}$

*) Jahresbericht für Thierchemie über das Jahr 1881, S. 17.

) Diese Zeitschrift **20, 319.

***) Prager medicinische Wochenschrift 1884, p. 153.

ist die alkalische Reaction sehr schwach. Man vermeidet also die Albumin gleichzeitig mit Globulin zu fällen, wenn man die saure l des Harns bis zur amphoteren Reaction oder wenigstens bis se zu dieser Grenze abstumpft.

Eine neue Reaction auf Kohlenoxydhämoglobin. Nach S laus Zaleski*) kann das Verhalten des Blutes gegen Kupfersa Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins dienen. Man versetzt e sättigte Lösung von schwefelsaurem, salzsaurem, essigsaurem o petersaurem Kupfer mit dem dreifachen Volum Wasser und füg einige Tropfen zu 4 *cc* der auf das doppelte Volum verdünnte probe. Der Zusatz beträgt zweckmässig beim schwefel- und s sauren Salz drei, beim Chlorid zwei, beim Acetat sieben Tropfen. Minuten nach dem Umschütteln scheidet kohlenoxydhaltiges Blu ziegelrothen, flockigen Niederschlag ab, während gewöhnliches Bl dunklen, chocoladebraunen Bodensatz liefert. Der Farbenunt tritt besonders deutlich hervor, wenn man die über dem Nied stehende Flüssigkeit abgiesst und durch Wasser ersetzt. Die E lichkeit der Probe ist etwa jener von Salkowski**) gleich zu Bei Vermischen eines Volums Kohlenoxydblut mit drei Volumen lichen Blutes wird die Reaction schon unzuverlässig. Durch Defi oder längeres Stehen des Blutes wird sie nicht beeinträchtigt. die spectroskopische Untersuchung soll durch den Kupferzusat Störung erfahren.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Method

Von

W. Lenz.

Einen Beitrag zur Ausmittelung des Arsens bei geri chemischen Untersuchungen hat H. Beckurts***) veröffentlicht einer Uebersicht über die bisher publicirten einschlägigen Arbeit unter specieller Bezugnahme auf die Arbeiten von Rose, E E. Fischer etc., welche in gleicher Richtung sich bewegen, ei Beckurts das folgende Verfahren: Die zu untersuchenden Sul

*) Zeitschrift für physiol. Chemie **9**, 225.

) Diese Zeitschrift **22, 471.

***) Arch. d. Pharm. **222**, 653.

werden so weit als nöthig zerkleinert, mit 20—25 procentiger Salzsäure*) zu einem dünnen Brei angerührt und mit etwa 20 *g* einer 4 procentigen Eisenchlorürlösung**) vermischt. Von diesem Gemisch wird nun aus einer geräumigen tubulirten Retorte, deren Hals schräg emporgerichtet unter einem stumpfen Winkel mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist, mit der Vorsicht 1/3 abdestillirt, dass in der Minute etwa 3 *cc* übergehen. Organische Massen, welche grössere Mengen Wasser enthalten, müssen vor dem Vermischen mit Salzsäure, eventuell nach annähernder Neutralisation mit Natriumcarbonat (um Verlust an Arsen zu vermeiden), eingedampft, oder auch mit einer mehr als 25 procentigen Salzsäure vermischt werden. Ist die Menge des vorhandenen Arsens nicht zu gross, so geht dasselbe vollständig mit dem ersten Destillat über; andernfalls muss man dem abgekühlten Retorteninhalt 100 *cc* Salzsäure zufügen und nochmals destilliren. Je concentrirter die Salzsäure, desto leichter destillirt das Arsen als Chlorarsen über. Das Destillat kann direct in den Marsh'schen Apparat***) gebracht werden, oder dasselbe kann mit Schwefelwasserstoff behandelt, resp. nach Oxydation des Arsens und Entfernung des grösseren Theiles der Salzsäure ersteres als arsensaure Ammon-Magnesia gefällt werden, oder aber man neutralisirt das Destillat mit kohlensaurem Kali†) und bestimmt die arsenige Säure maassanalytisch mit 1/100 Normaljodlösung. Bei diesem Verfahren geht das Arsen, welches in Form von Arsensäure oder arseniger Säure vor-

*) Nach Beckurts (Arch. d. Pharm. **222**, 684) stellt man arsenfreie Säure dar, indem man möglichst concentrirte (30—40 procentige) Salzsäure mit Eisenchlorür destillirt. Die erst übergehenden 30 % des Destillates sind arsenhaltig, die darauf folgenden 60 % arsenfrei. Die Methode liefert eine 20—30 procentige Salzsäure, von welcher 2 *l* bei der Prüfung kein Arsen erkennen liessen.

**) Eisenchlorür wird durch Auflösen von Eisenfeile in 20—25 procentiger Salzsäure und Eindampfen der filtrirten, überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung bis zur Trockne arsenfrei erhalten.

***) Nach Versuchen desselben Autors (Archiv d. Pharm. **222**, 681) ist die Anwendung von Salzsäure im Marsh'schen Apparate unbedenklich. Beckurts hat den befürchteten Uebergang von Arsen in Chlorarsen nicht wahrgenommen und hält die von Wackenroder und Anderen beobachteten sogenannten Zinkspiegel nicht für Zink. Dieselben unterscheiden sich von Arsenspiegeln schon durch ihr Aussehen, sowie durch fast momentane Oxydation zu weissen Anflügen bei Zutritt des Sauerstoffs der Luft. Letztere Angabe kann ich aus eigener Erfahrung bestätigen. W. L.

†) Nach E. Fischer dem oft reducirende Substanzen enthaltenden kohlensauren Natron vorzuziehen.

handen war, quantitativ als Chlorarsen in das Destillat. Schwef
wird schon bei der ersten Destillation zum grossen Theil zersetz
metallischem Arsen destillirt stets der oxydirte Antheil gänzlich
dem nicht oxydirten ein kleiner Theil als Chlorarsen über.

Ptomaïne. L. Brieger*) zerkleinerte Lunge, Herz, Leber
Magen, Dünn- und Dickdarm**) menschlicher Cadaver, welche 2
Stunden in kühlen Kellerräumlichkeiten gelegen hatten und nu
wenig in Fäulniss übergegangen waren, rührte mit Wasse
säuerte schwach mit Salzsäure an, erhitzte das Gemenge bis nah
Sieden und filtrirte heiss. Das auf dem Wasserbade bei stets
saurer Reaction zum Syrup eingedunstete Filtrat wurde mit A
aufgenommen. Die alkoholische Lösung gab auf Zusatz von Plat
rid einen reichlichen Niederschlag, welcher beim Behandeln mit
grösstentheils Kalium-Platinchlorid zurückliess. In die Wasserlösun
die Platindoppelverbindung des Cholins (Trimethyloxäthylammoniumo
drat). Zur Reinigung wurde letztere mit Schwefelwasserstoff zerlegt,
sung eingedampft, wobei der Säureüberschuss durch Soda abgestumpft
und der Rückstand mit absolutem Alkohol wiederholt aufgenommen
in Wasser gelöste Verdunstungsrückstand des alkoholischen Au
schied auf Zusatz von Goldchlorid die schwer lösliche Gold-Dop
bindung krystallinisch aus. Nach wiederholtem Umkrystallisire
heissem Wasser wurde letztere durch die Elementaranalyse ident
Die Ausbeute war sehr gering. Bei fortschreitender Fäulniss
sich noch andere Körper; aus 4 Tage alten, faulig riechenden Le
theilen wurde einmal ein dem Muskarin auch physiologisch nahe s
der Körper (wo nicht Muskarin selbst) gewonnen.

Brieger beschreibt in seiner Abhandlung »Ueber Ptomaïne
unter Anderem auch eine Reihe von Basen, welche er aus 6 Tag
bei Zimmertemperatur gefaultem Seedorsch isolirte, nämlich***) das
din, Aethylendiamin, Muskarin und Gadinin. O. Bocklisch†)
diese Untersuchungen auf faulende Barsche ausgedehnt und aus
selben eine dem Trimethylamin nahe stehende, giftige Base, Ne

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17**, 2741.

**) Der Inhalt dieser Organe war durch Wasser vor der Zerkleinerung
gespült.

***) Verlag von Aug. Hirschwald, Berlin 1885.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **18**, 86.

und andere, jedoch mit Ausnahme des Neuridins mit denen von Brieger aus Seedorsch isolirten nicht übereinstimmende Basen gefunden. Beschränkt man die Zeitdauer der Fäulniss, so erhält man erheblich geringere Mengen von basischen Producten, dehnt man dieselbe zu lange aus, so verschwinden die Ptomaïne und man findet, wie Brieger schon früher feststellte, nur noch Salmiak. Die neuesten Studien über Ptomaïne und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie hat Th. Husemann*) zusammengestellt, ich begnüge mich, auf diese Compilation hier aufmerksam zu machen.

Zur Abscheidung der Alkaloide aus Leichentheilen sollen nach H. Beckurts**) die letzteren mit oxalsäurehaltigem Weingeist extrahirt und die vereinigten weingeistigen Auszüge wie gewöhnlich behandelt werden. Nach dem Ausschütteln der sauren wässrigen Lösung mit Aether wird die Lösung mit Kalk- oder Barytwasser eben neutralisirt***) und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer löst alle Alkaloide, mit Ausnahme von Morphin, Narceïn und Curarin. Die wässrige Flüssigkeit nebst dem in ihr suspendirten Niederschlage von oxalsaurem Kalk, respective Baryt und eventuell Morphin und Narceïn wird filtrirt und dem getrockneten Niederschlage das Morphin und Narceïn durch siedend heissen Weingeist entzogen. Letzterer soll beim Verdunsten die Alkaloide in weit reinerem Zustande hinterlassen, als der beste Amylalkohol.

Die Ausmittelung des Strychnins, sowie einiger anderer Alkaloide in Vergiftungsfällen bewirkt Th. Chandelon†), indem er die fein zerkleinerten Eingeweide mit dem gleichen Gewicht entwässertem Gyps mischt, die Masse nach dem Erkalten in kleine Stücke bricht, letztere bei circa 70° im Trockenschrank austrocknet, pulvert und mit 90 procentigem Weingeist, dem etwas Weinsäure††) zugesetzt ist, mit Rückflusskühler auskocht, filtrirt und den Rückstand mit heissem Alkohol wiederholt auswäscht. Das saure Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit wenig siedendem Wasser aufgenommen, zur Abscheidung des Fettes erkalten gelassen und filtrirt. Das auf 20—25 *cc* eingeengte Filtrat wird mit Natronlauge deutlich alka-

---

*) Arch. d. Pharm. **222**, 521.

) Chem. Centralbl. [3. F.] **15, 905.

***) ein Ueberschuss der Base ist zu vermeiden.

†) Zeitschr. f. physiolog. Chemie **9**, 1, durch Arch. d. Pharm. **223**, 192.

††) auf 100 *g* frisch gewogene organische Substanz 1 *g* kryst. Weinsäure.

lisch gemacht, auf einem Uhrglase mit Gyps gemischt, die Masse dem Festwerden gepulvert, das Pulver im Schwefelsäureexsiccato getrocknet und dann in einem Soxhlet'schen Extractionsappar Chloroform ausgezogen. Der Chloroformauszug wird mit dem gl Volumen einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung versetzt. Gegenwart von Strychnin sieht man bald das Oxalat desselben in b artig vereinigten Nadeln sich abscheiden. Letztere können gesar mit einer Mischung aus gleichen Theilen Aether und Chlorofor waschen, getrocknet und schliesslich in einem möglichst geringen Qu Wasser gelöst werden, aus welcher Lösung sich auf Zusatz von Amn das Strychnin nach und nach in Nadeln niederschlägt. Morphin, cotin und Colchicin können nach diesem Verfahren nicht ermittelt den; dagegen werden Brucin, Narceïn, Aconitin, Atropin, Hyosc Veratrin, Nicotin, Coniin vollständig durch ätherische Oxalsäure aus dem Chloroform niedergeschlagen, während von Papaverin unc baïn Spuren in der Chloroformmischung bleiben. Die Nieders bilden sich mehr oder minder schnell (von einigen Minuten bis zu gen Stunden) bei Strychnin, Brucin, Narceïn, Codeïn, Nicotin und C bei den anderen Alkaloiden jedoch erst in 24 Stunden. Die N schläge sind, ausgenommen beim Aconitin, krystallinisch.

Berichtigungen.

Im Jahrgang 24 dieser Zeitschrift p. 194 unter Beleganalysen steht

a) Kochsalzlösung mit einer Chlormenge in 10 *cc* entsprechend 0,1135 *g*, wi
es heissen soll: „entsprechend 0,1135 *g* Ag Cl",

ebenso soll es heissen

unter b: „entsprechend 0,171 *g* Ag Br"

und unter c: „entsprechend 0,0427 *g* Ag Br".

Entsprechende Veränderungen sind hinsichtlich der Resultate der Anal bis XI vorzunehmen.

Im Jahrgang 24 dieser Zeitschrift p. 108 Zeile 3 v. u. lies: „Gerlach" „Gerhardt".

Im Jahrgang 20 dieser Zeitschrift p. 417 Zeile 7 v. u. lies: „essigsaurem N statt „kohlensaurem Natron".

Ueber Alkohol und Gemische aus Alkohol und Wasser.

Von

Dr. G. Th. Gerlach, Köln a. Rh.

Wärme-Entwicklung beim Mischen von Alkohol und Wasser.

Ueber die Mischungswärme, welche beim Mischen von Alkohol und [Was]ser frei wird, haben Dupré und Page*) Versuche angestellt. [F]olgende Tabelle enthält die Resultate:

Tabelle I.

Gewichtsprocente absoluter Alkohol	Gewichtsprocente Wasser	Temperatur-erhöhung beim Mischen
100	0	0° Cels.
90	10	2,257°
80	20	3,369°
70	30	4,676°
60	40	6,280°
50	50	7,525°
45	55	7,910°
40	60	9,000°
30	70	9,140°
20	80	8,273°
10	90	5,060°
0	100	0°

Die Temperatur, bei welcher die Mischungen vorgenommen wurden, [ist v]on den Beobachtern nicht angegeben; die Mischungswärme ändert [sich] aber bei den verschiedenen Temperaturen der Gemischtheile und [ist] bei höheren Temperaturen kleiner nach den Angaben von Ber[the]lot**).

*) Poggendorff's Annalen 1871, 5. Ergänzungsband, S. 234.

**) Compt. rend. 64, 410.

II. Specifische Wärme des Alkohols und sein wässrigen Lösungen.

Die specifische Wärme des absoluten Alkohols bestimmte Re zwischen 20° und 5° C. zu 0,605; Kopp*) zwischen 43° und zu 0,615.

Auch die Mischungen von Alkohol und Wasser wurden a specifische Wärme untersucht und zwar von H. Schüller** H. Dupré und F. J. M. Page***) und von A. Winkelm

In beifolgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt

Tabelle II.

Gewichtsprocente an Alkohol	Specifische Wärme: nach Dupré und Page *specifische Wärme des Wassers = 100* zwischen 18° und 28° Cels.	mittlere hypothetische specifische Wärme	*Differenz*	nach H. Schüller *specifische Wärme des Wassers = 1* zwischen 40° und 18° Cels.	nach Winkelmann
100	60,430	60,430	*0*	0,6120	0,(
90	65,764	64,387	*1,377*	0,6638	0,(
80	71,690	68,344	*3,346*	0,7251	0,7
70	78,445	72,301	*6,144*	0,7845	0,8
60	84,332	76,258	*8,074*	0,8428	0,8
50	90,633	80,215	*10,418*	0,9061	0,9
45	94,192	82,193	*11,999*	0,9493	-
40	96,805	84,172	*12,633*	0,9806	0,9
30	102,602	88,129	*14,473*	1,0260	1,(
20	104,362	92,086	*12,276*	1,0436	1,(
10	103,576	96,043	*7,533*	1,0324	1,0
5	101,502	—	—	—	-
0	100	100	*0*	1	1

H. Schüller sagt: »Es nehmen die specifischen Wärm Mischungen, während der Alkoholgehalt von 40—60 % zunimmt

*) Poggendorff's Annalen **75**, 103.
**) Poggendorff's Annalen, 5. Ergänzungsband, S. 139.
***) Poggendorff's Annalen, 5. Ergänzungsband, S. 233.
†) Poggendorff's Annalen **150**, 616.

hältnissmässig rasch ab. Da nun gerade in derselben Gegend die stärkste Contraction der Alkohol-Wasser-Gemische eintritt, kann möglicherweise ein Zusammenhang zwischen beiden Thatsachen bestehen.«

Wie Regnault*) gezeigt hat, wächst die specifische Wärme des Alkohols, wie der meisten anderen untersuchten Flüssigkeiten, mit der Erhöhung der Temperatur, während die Dichtigkeiten abnehmen. Nach Winkelmann's Untersuchungen wächst die specifische Wärme des absoluten Alkohols 0,7946 bei $\frac{16,03^0}{4^0}$ **) mit der Temperaturzunahme in folgender Weise:

z. B. specifische Wärme	Temperaturgrenze
0,58081	3,82⁰— 4,99⁰
0,60254	16,61⁰—17,73⁰
0,62307	27,35⁰—28,18⁰

Werden die Wärmegrade, um welche die Temperatur sich erhöht, wenn Alkohol und Wasser gemischt werden, mit den Alkoholprocenten combinirt, in ein Curvennetz eingetragen, in der Weise, wie es in Fig. I auf Taf. 1 geschehen ist (die Alkoholprocente als Ordinaten, die Temperaturgrade als Abscissen), so ist der Verlauf dieser Curve offenbar ganz analog dem Verlauf einer Curve, in welcher die specifischen Wärmen als Abscissen und die Alkoholprocente ebenfalls als Ordinaten eingetragen sind, wie dies in Fig. II auf Taf. 1 geschehen ist. Dupré und Page berechnen sogar in sehr einfacher Weise die specifische Wärme aus der Mischungswärme und umgekehrt die Mischungswärme aus der specifischen Wärme***). Sie fanden die constante Zahl 3,411, wenn sie die zur Herstellung von 5 *g* Mischung unter verschiedenen Mischungsverhältnissen frei werdende Wärmemenge durch die Differenz der specifischen Wärme der Mischung und der Bestandtheile dividiren. Winkelmann fand dieses Verhältniss nicht bestätigt, indem er keine constante Zahl, sondern eine stetig abnehmende erhielt.

---

*) Poggendorff's Annalen **62**, 79 (1844).

**) Hier, wie stets im Folgenden, bedeutet die obere Zahl die Temperatur, bei welcher das specifische Gewicht ermittelt wurde; die untere Zahl die Temperatur des Wassers, welches als Einheit zu Grunde liegt.

***) Poggendorff's Annalen, 5. Ergänzungsband, S. 239.

III. Specifische Gewichte des absoluten Alkohols seiner Mischungen mit Wasser, sowie über die be Mischen eintretende Volumveränderung.

Die specifischen Gewichte des absoluten Alkohols wurden se bestimmt. Eine Zusammenstellung der Resultate verschiedener Ph lieferten H. Kopp*), Mendelejeff**) und E. H. von B hauer***).

Ebenso sind die specifischen Gewichtsbestimmungen der Misch aus Alkohol und Wasser mehrfach der Gegenstand der Forschun gezeichneter Physiker gewesen und waren hierzu die Veranlassur wohl das hohe wissenschaftliche Interesse, welches die Alkoholo bietet, als auch die Verfolgung praktischer Ziele für Handel u dustrie.

Im Handel wird Spiritus immer nach Maass, nicht nach Ge verkauft.

Genaue Bestimmungen der specifischen Gewichte von Alkohol-W Gemischen können aber nur durch Wägung, nicht durch Abme vorgenommen werden; aus den Gewichtsprocenten an Alkohol sich aber leicht die Volumprocente an Alkohol in den Gemisch leiten und zwar nach der Formel:

$$v = \frac{p \times S}{s}$$

umgekehrt lassen sich die Volumprocente in Gewichtsprocente umre nach der Formel:

$$p = \frac{s \times v}{S}$$

In diesen Formeln entspricht:

p den Gewichtstheilen Alkohol in 100 Gewichtstheilen des Gemi
s dem specifischen Gewicht des absoluten Alkohols,
v den Volumtheilen Alkohol in 100 Volumtheilen des Gemisches,
S dem specifischen Gewicht der betreffenden Lösung.

In Frankreich und Belgien wird zum Zweck der Steuererh der Alkoholgehalt bestimmt nach dem Alkoholometer von Gay-Lus welches um 1830 gesetzlich in Frankreich eingeführt wurde. Die

*) Poggendorff's Annalen **72**, 62.
) Poggendorff's Annalen **138, 240.
***) Poggendorff's Annalen **140**, 359.

dieses Instrumentes bezieht sich auf Volumprocente an Alkohol bei der Normaltemperatur 15° C.

In Deutschland war das Alkoholometer von Tralles in Gebrauch. Die Scala dieses Instrumentes gibt ebenfalls Volumprocente an und bezieht sich auf die Temperatur $\frac{60^0 \text{ F.}}{39{,}83^0 \text{ F.}}$; das jetzt gebräuchliche Alkoholometer von Brix bezieht sich auf die Temperatur $\frac{15{,}55^0 \text{ C.}}{15{,}55^0 \text{ C.}}$

Für die Regierung der Vereinigten Staaten unternahm 1848 Culloh ausführliche Untersuchungen über das specifische Gewicht von Alkoholgemischen. *)

Die niederländische Regierung nimmt als officielle Grundlage für die Alkohol-Besteuerung die Versuche von E. H. von Baumhauer und van Moorsel an (1859).

In England wird die Stärke des Weingeistes auf einen Normalspiritus (proof-spirit) zurückgeführt, von welchem nach einer parlamentarischen Bestimmung 13 Volumina bei 51° F. eben so viel wiegen, wie 12 Volumina Wasser. Ein solcher Spiritus hat bei $\frac{60^0 \text{ F.}}{60^0 \text{ F.}}$ das specifische Gewicht 0,9186 und enthält nahezu gleiche Gewichtstheile absoluten Alkohol und Wasser (49,50 Gewichtstheile absoluten Alkohol oder 57,27 Volumtheile).

Die Steuerofficianten prüfen den Spiritus mit dem Syke'schen Alkoholometer und den Syke'schen Tafeln auf proof-spirit.

Ein Spiritus von 5 over proof ist ein solcher, von welchem 100 Gallonen noch einen Zusatz von 5 Galonnen Wasser erhalten können, um auf die Stärke des Probespiritus gebracht zu werden; Spiritus von 5 under proof heisst, dass in 100 Gallonen nur 95 Gallonen Probespiritus enthalten sind.

Bei dem Syke'schen Alkoholometer ist das specifische Gewicht des proof-spirit zu 0,920 angenommen. Dieses Instrument ist abgebildet in Muspratt's technischer Encyklopädie **1**, 274. Es ist ein verändertes Atkin'sches Aräometer, dessen Abbildung und Beschreibung in Gilbert's Annalen **38**, 432 (1811) zu finden ist.

---

*) 30 Congress (Senate) Ed. Dol. No. 50. 1 session. Reports from the secretary of the Treasury of scientific investigations etc. by Professor Mc. Culloh. Washington 1848.

Trotz vielfacher Untersuchungen und Bestrebungen hervorra
Physiker ist bis heute das Gesetz unbekannt für die Veränderung
Dichtigkeit (specifisches Gewicht) im Verhältniss zum Procent
der Alkoholgemische.

Man nahm wohl sehr bald wahr, dass beim Vermischen von
hol und Wasser eine Erwärmung und Verdichtung des Gemische
findet, aber schon F. Rudberg*) wies 1828 nach, dass bei
mischen eines wässrigen verdünnten Weingeistes mit Wasser Ausd
des Gemisches eintritt.

H. Kopp**) hat nachgewiesen, dass die Mischungen aus abs
Alkohol und Wasser in 2 Gruppen zerfallen, welche sich in Be
auf Aenderung der Contraction mit der Temperatur ganz entge
setzt verhalten. Während bei den alkoholreicheren Mischung
Contraction mit der Zunahme der Temperatur abnimmt, wächst
den sehr alkoholarmen mit der Zunahme der Temperatur. Misc
aus 16,5 Gewichtsprocent absolutem Alkohol und 83,5 Gewichts
Wasser zeigten bei allen Temperaturen gemischt eine gleich gros
traction.

Wasser zeigt, zu einem verdünnten Weingeist von wenig
23,87 Gewichtsprocent Alkoholgehalt in jedem Verhältniss ge
Ausdehnung; zu einem Weingeist von mehr als 56,89 Gewichts
Alkoholgehalt in jedem Verhältniss gemischt, Zusammenziehung.

Wasser zu einem Weingeist von 23,87 bis 56,89 Gewichts
Alkoholgehalt gemischt zeigt, je nach dem Verhältniss der Zumis
bald Zusammenziehung, bald Ausdehnung. (Vergleiche hierüber:
die Modificationen der mittleren Eigenschaften von H. Kopp.
furt a. M. Verlag von G. Kettembeil 1841, S. 157.)

Auch die Grösse dieser Zusammenziehung ist gemessen worde
lässt sich leicht aus den gefundenen specifischen Gewichten ablei

Die grösste Zusammenziehung liegt nach F. Rudberg***)
einem Gemisch von ungefähr 54 Volumprocent = 42,913 Ge
procent Alkohol und beträgt 3,775; das will sagen 103,775 Vo
haben sich zu 100 Volumina zusammengezogen. »Die am meist
sammengezogene Mischung scheint folglich aus 3 Atomen Wasse

*) Poggendorff's Annalen 13, 500.
**) Poggendorff's Annalen 53, 360.
***) Poggendorff's Annalen 13, 500.

1 Atom Alkohol zu bestehen. Ure hat schon gezeigt, dass beim Mischen von Vitriolöl mit Wasser die grösste Zusammenziehung eintritt, wenn der Sauerstoffgehalt der Schwefelsäure und der Sauerstoffgehalt des Wassers gleich ist.

Für Mischungen von Alkohol und Wasser scheint dasselbe zu gelten; die grösste Zusammenziehung findet statt, wenn der Sauerstoffgehalt des Alkohols zu dem Wasser im Verhältniss von 1 : 3 steht.«

Mendelejeff*) stellte 1869 Versuche über denselben Gegenstand an; auch er fand, dass das Maximum der Contraction der Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ entspricht und zwar bei allen Temperaturen der Mischung zwischen 0° und 30° C. Diese Formel entspricht einem Alkoholgehalt von etwa 46 Gewichtsprocent absoluten Alkohols. Die Contraction ist bei

0° C. 4,1461
bei 30° C. 3,5041.

Schon im Jahre 1841 war Kopp**) zu demselben Resultat gelangt, dass die Mischung aus Alkohol und Wasser, bei welcher die grösste Contraction eintritt, bei allen Temperaturen dieselbe ist.

In der nachstehenden Tabelle (Seite 498) habe ich einige Angaben über die specifischen Gewichte von absolutem Alkohol und seinen Mischungen mit Wasser zusammengestellt. Einen directen Vergleich unter einander lassen diese Angaben nicht zu, da die specifischen Gewichte bei verschiedenen Temperaturen ermittelt wurden, namentlich aber auch deshalb, weil die dem specifischen Gewichte zu Grunde liegende Einheit bald Wasser von gleicher Temperatur, bald Wasser von der grössten Dichte (4° C.) ist.

Eine Umrechnung habe ich indess nicht vornehmen wollen, da die angeführten Tabellen in der gebotenen Form die Grundzahlen für die gebräuchlichen Alkoholometer sind.

Gilpin***) hat auf Veranlassung der englischen Regierung mit ausserordentlicher Sorgfalt eine äusserst mühevolle Arbeit geliefert über die specifischen Gewichte von Mischungen aus Alkohol und Wasser. Gilpin kannte den absoluten Alkohol noch nicht. Er ging von einem Alkohol vom specifischen Gewicht 0,825 bei 60° F. aus, bezogen auf

*) Poggendorff's Annalen **138**, 121 und 251.
) Poggendorff's Annalen **53, 362.
***) Gilpin's Tables for spirituous liquors. Trans. of the royal society of London 1794.

ein gleich grosses Volum Wasser bei 60° F., als Einheit. Es i der stärkste Alkohol, wie solcher bei der Rectification ohne che Hülfsmittel damals bekannt war.

Gilpin bestimmte das specifische Gewicht aus Mischunge 100 Gewichtstheilen Alkohol von 0,825 specifischem Gewicht bei von Wasser mit wachsender Zunahme von 5 Gewichtstheilen, un gekehrt das specifische Gewicht aus 100 Gewichtstheilen Wass Zusatz von Alkohol mit wachsender Zunahme von 5 Gewichtstl und zwar nahm er jede dieser Bestimmungen vor bei der Temp von 30° F. bis 80° F. bei wachsender Temperatur-Differenz von Ein gleiches Volumen Wasser von 60° F. als Einheit.

Gilpin berücksichtigt bei seinen Versuchen die kubische dehnung des angewendeten Pyknometers (von 2965 Gran Wasserg gibt indess nicht an, ob die Correcturen der Wägungen auf de leeren Raum angebracht wurden, wodurch seine specifischen Ge bei sehr hohem Alkoholgehalt der Lösung, um 0,0002 zu leich gefallen sein können.

Ich gebe die specifischen Gewichte nur für die Temperatu 60° F. hier wieder.

Tabelle III.

Specifische Gewichte von Mischungen aus Alkohol und Wass bei 60° F. nach Gilpin.

Gewichtstheile Alkohol von 0,825 spec. Gew.	Gewichtstheile Wasser	Spec. Gewicht $\frac{60^0 \text{ F.}}{60^0 \text{ F.}}$	Gewichtstheile Wasser	Gewichtstheile Alkohol von 0,825 spec. Gew.	Sp Gew $\frac{60}{60}$
100	0	0,825	100	100	0,9
100	5	0,83599	100	95	0,9
100	10	0,84568	100	90	0,9
100	15	0,85430	100	85	0,9
100	20	0,86208	100	80	0,94
100	25	0,86918	100	75	0,94
100	30	0,87569	100	70	0,94
100	35	0,88169	100	65	0,94
100	40	0,88720	100	60	0,95
100	45	0,89232	100	55	0,95
100	50	0,89707	100	50	0,95

Gewichtstheile Alkohol von 0,825 spec. Gew.	Gewichtstheile Wasser	Spec. Gewicht $\frac{60^0 \text{ F.}}{60^0 \text{ F.}}$	Gewichtstheile Wasser	Gewichtstheile Alkohol von 0,825 spec. Gew.	Spec. Gewicht $\frac{60^0 \text{ F.}}{60^0 \text{ F.}}$
100	55	0,90144	100	45	0,96122
100	60	0,90549	100	40	0,96437
100	65	0,90927	100	35	0,96752
100	70	0,91287	100	30	0,97074
100	75	0,91622	100	25	0,97410
100	80	0,91933	100	20	0,97771
100	85	0,92225	100	15	0,98176
100	90	0,92499	100	10	0,98654
100	95	0,92758	100	5	0,99244
100	100	0,93002	100	0	1,00000

Da die Gilpin'schen Versuche sich auf Gewichtsprocente beziehen, so unternahm im Jahre 1811 Tralles eine Umrechnung der Gilpin'schen Angaben in Volumprocente.

Tralles*) ermittelte, dass der von Gilpin angewendete Alkohol von 0,825 specifischem Gewicht bei $\frac{60^0 \text{ F.}}{60^0 \text{ F.}}$ nur 89,2 Gewichtsprocente oder 92,6 Volumprocente absoluten Alkohol enthalte und berechnete hiernach seine Tabellen auf den wirklichen Gehalt an absolutem Alkohol, wobei er zwar die Normaltemperatur 60° F. beibehielt, aber als Einheit Wasser der grössten Dichte (von 39,83° F.) zu Grunde legte.

Tralles berechnete auch verschiedene Tabellen, welche das bei Temperaturen zwischen 40° und 85° F. gefundene specifische Gewicht auf das specifische Gewicht von 60° F. reduciren und er trug hierbei einem praktischen Bedürfniss Rechnung, indem er die wahren specifischen Gewichte Gilpin's in die scheinbaren specifischen Gewichte umrechnete, d. h. dass er der kubischen Ausdehnung der angewendeten Alkoholometer aus Glas oder Messing Rechnung trug.

Die specifischen Gewichte von Tralles sind also solche, wie sie von einem gläsernen Instrument, auch bei erhöhter Temperatur, direct angezeigt werden; nicht wie sie nach der Correctur der Glasausdehnung zu berechnen sind.

*) Gilbert's Annalen 38, 349.

Brix hat 1847 diese Tabellen von Tralles wiederum rechnet, indem er zwar dieselbe Temperatur, wie Gilpin und Tr beibehielt, also 60° F. = $15^5/_9$° C. = $12^4/_9$° R., aber nach Gi Vorgang als Einheit wieder die Temperatur von 60° F. einfühı nicht wie Tralles Wasser von der grössten Dichte. Dieses Al meter von Tralles-Brix ist seit 1847 in Preussen eingeführt

Gay-Lussac, welcher unter Mitwirkung von Collardea Tabelle über den Volumprocentgehalt des Weingeistes an Alko reits vor 1824 ausgeführt hat, welche aber vollständig erst 18 Collardeau**) veröffentlicht wurde, bezieht das specifische (auf 15° C., Wasser von 15° C. = 1.

Umstehende Zahlen (Seite 498) sind einer Tabelle aus Din polyt. Journal **166**, 393 entnommen.

Rudberg***) entnahm die specifischen Gewichte seiner Tab 30 % Alkoholgehalt den Gay-Lussac'schen Angaben, sowe selben durch Berzelius bekannt geworden waren, die specifiscl wichte von 30 % Alkoholgehalt ab den Angaben von Tralles dem er sie auf die Temperatur $\frac{15^0\ C.}{15^0\ C.}$ umgerechnet hatte. Ru gibt zugleich die eingetretene Verdichtung an.

v. Baumhauer's Tabellen sind entnommen Poggend Annalen **110**, 659. Sie beziehen sich auf $\frac{15^0}{4^0}$ und geben Vol cente an.

v. Baumhauer machte 2 Reihen von Bestimmungen un mit Alkohol aus dem Rheinland bezogen und Alkohol aus Ams bezogen. Ich gebe nur die letztere Reihe hier wieder (Seite 4

Mendelejeff's Tabelle von 1869 ist entnommen Po dorff's Annalen **138**, 277.

Die Angaben beziehen sich auf die Temperatur $\frac{15^0}{4^0}$. Man dort auch die Beobachtungen Mendelejeff's für die Tem

---

*) Vergl. das Alkoholometer und dessen Anwendung von A. F. W. Berlin 1847, bei Karl Reimarus.

) Compt. rendus **53, 925.

***) Poggendorff's Annalen **13**, 500.

$\frac{0^0}{4^0}$ $\frac{10^0}{4^0}$ $\frac{20^0}{4^0}$ $\frac{30^0}{4^0}$. Mendelejeff's Wägungen sind stets corrigirt in Bezug auf den luftleeren Raum. Der von Mendelejeff benutzte Alkohol war aus Getreide hergestellt.

Ich habe aus den specifischen Gewichten die Volumina berechnet, welche beim Mischen von Alkohol und Wasser in Betracht kommen; ebenso habe ich die Contraction beim Mischen berechnet und das Volumen angegeben, welches die Alkohol-Wasser-Gemische nach dem Mischen haben, wenn das Gesammtvolumen vor dem Mischen = 100 gesetzt wird. Zum besseren Ueberblick habe ich diese Volumina graphisch aufgezeichnet in Fig. III auf Taf. 1.

Fownes*) stellte eigene Versuche an und lieferte eine Tabelle, welche sich ebenso wie die Tabelle von Mendelejeff auf Gewichtsprocente bezieht.

Ich habe die Zahlen einer ausführlicheren Tabelle entnommen aus Muspratt's Chemie 1, 282.

Drinkwater**) hat eine Tabelle ebenfalls nach eigenen Versuchen angefertigt, aber nur für sehr verdünnte Alkohol-Wasser-Gemische.

Die älteren Angaben von Richter, Lowitz, Meissner, Gouvenain, Morazeau, Delezennes übergehe ich, da sie nur geschichtliches Interesse haben.

Man findet diese Tabellen, sowie eine ausführlichere Abhandlung über Alkoholometrie im Handwörterbuch von Liebig, Poggendorff und Wöhler Band I.

Die neueste Tabelle über die specifischen Gewichte von Alkohol-Wasser-Gemischen rührt von Squibb***) her. Nach Squibb hat absoluter Alkohol das specifische Gewicht 0,79350 bei $\frac{60^0 \text{ F.}}{60^0 \text{ F.}}$ Nach Squibb's Annahme hat absoluter Alkohol ein stärkeres Anziehungsvermögen für Wasser, als der Kalk besitzt.

---

*) Phil. Transactions 1847.

**) Phil. Mag. 1848.

***) „Ephemeris; — Pharmaceutische Zeitung 1884, pag. 545. — Chemische Industrie 1884, Septemberheft.

Tabelle IV.

Procent.	Bezüglich auf Volumenprocente.						Bezüglich auf Gewichtsprocente.					
	Tralles 60° F. / 39,83° F.	Brix 15,55° / 15,55°	Gay-Lussac 15° C. / 15° C.	Rudberg 15° C. / 15° C.	Rudberg Verdichtung	v. Baumhauer 15° C. / 4° C.	Fownes 60° F. / 60° F.	Mendelejeff 15° C. / 4° C.	Volumen von 100 Gewichtstheilen vor dem Mischen	Volumen von 100 Gewichtstheilen nach dem Mischen	Volumen vor dem Mischen, wenn das Volumen nach dem Mischen = 100	Volumen nach dem Mischen, wenn das Volumen vor dem Mischen = 100
100	7939	7946	7947	7947	0,00	7940	7938	79367	125,997	125,997	100	100
95	8157	8164	8168	8168	1,18	8121	8089	80862	124,697	123,668	—	99,172
90	8332	8339	8346	8346	1,94	8283	8228	82246	123,397	121,587	101,488	98,531
85	8488	8496	8502	8502	2,47	8432	8357	83543				
80	8631	8639	8645	8645	2,87	8572	8483	84792	120,797	117,936	102,425	97,629
75	8765	8773	8779	8779	3,19	8708	8603	86006				
70	8892	8900	8907	8907	3,44	8838	8721	87199	118,198	114,680	103,069	97,022
65	9013	9021	9027	9027	3,615	8963	8840	88377				
60	9126	9134	9141	9141	3,73	9081	8956	89536	115,598	111,690	103,501	96,615
55	9234	9242	9248	9248	3,77	9196	9069	90678				
50	9335	9343	9348	9348	3,745	9302	9184	91796	112,999	108,937	103,727	96,405
45	9427	9435	9440	9440	3,64	9400	9292	92875				
40	9510	9519	9523	9523	3,44	9491	9396	93900	110,399	106,496	103,662	96,464
35	9583	9592	9594	9595	3,14	9569	9490	94848				
30	9646	9655	9657	9656	2,72	9636	9578	95702	107,799	104,491	103,168	96,931
25	9700	9709	9711	9711	2,24	9696	9652	96445				
20	9751	9760	9763	9761	1,72	9747	9716	97080	105,200	103,008	102,126	97,916
15	9802	9811	9812	9812	1,20	9800	9778	97682				

IV. Ausdehnung des absoluten Alkohols und seiner wässrigen Lösungen durch die Wärme.

Ueber die Ausdehnung des absoluten Alkohols haben Muncke*) und Pierre**) Untersuchungen angestellt. Namentlich des letzteren Resultate stimmen sehr genügend mit jenen überein, welche wir Kopp***) verdanken. Kopp's Angaben sind folgende:

Tabelle V.

Ausdehnung des absoluten Alkohols durch die Wärme.

bei ° C.	Volumen nach Kopp	Volumen nach Gay-Lussac.
0	1,00000	1,00000
5	1,00523	1,00555
10	1,01052	1,01143
15	1,01585	1,01751
20	1,02128	1,02334
25	1,02680	1,02915
30	1,03242	1,03474
35	1,03817	1,04028
40	1,04404	1,04568
45	1,05006	1,05085
50	1,05623	1,05602
55	1,06257	1,06101
60	1,06910	1,06596
65	1,07584	1,07074
70	1,08278	1,07548
75	1,08994	1,08011
80	1,09735	—

Kopp bestimmte die Ausdehnung direct mit dem Dilatometer.

Kopp†) gibt auch eine Tabelle von 18 Flüssigkeiten, worunter sich auch absoluter Alkohol befindet, welche die Verminderung der Volumina bei Temperaturabnahme angibt, wenn man das Volumen der Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkt = 10,000 Volumina setzt.

---

*) Gehler's Wörterbuch **10**, 923.

) Annal. de chim. et de phys. [3me série] **15, 358.

***) Poggendorff's Annalen **72**, 61.

†) Poggendorff's Annalen **72**, 293.

Eine Zusammenstellung für die gefundene Ausdehnung des ab
Alkohols zwischen den Temperaturen von 0°—30° C. von Seiten
Lussac's, Muncke's, Kopp's, Mendelejeff's und v. B
hauer's gibt v. Baumhauer*). Ueber Volum-Veränderung
Mischungen aus Alkohol und Wasser geben Dupré und Page
Resultate ihrer Versuche zwischen 10° und 20° C.

Da die specifischen Gewichte sich umgekehrt verhalten, v
Volumina, so lassen sich letztere aus ersteren ableiten, wenn sol
verschiedenen Temperaturen bestimmt wurden.

Ich führe deshalb an, dass L. M. Frankenheim***) von
Alkohol-Wasser-Gemischen die Verminderung des specifischen Ge
bei 0°, 25°, 50° und 75° C. angibt; ferner, dass Mendele
seine specifischen Gewichte von Alkohol-Wasser-Gemischen bei de
peraturen von $\frac{0^0}{4^0}$, $\frac{10^0}{4^0}$, $\frac{15^0}{4^0}$, $\frac{20^0}{4^0}$, $\frac{30^0}{4^0}$ bestimmte, erinnere a
allem daran, dass Gilpin die specifischen Gewichte seiner viele
hol-Wasser-Gemische bei der Temperatur zwischen 30° und 80
100° F. (— 1,11° bis + 37,78° C.) bestimmte. Man findet di
im Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendor
Wöhler B. 1, S. 218, ferner in der technologischen Encyklopä
Prechtl B. 1, S. 230.

Kopp††) macht darauf aufmerksam, dass Mischungen aus A
und Wasser, welche weniger als 16,5 Gewichtsprocente Alkoh
halten, sich weniger ausdehnen, als man nach den Ausdehnung
keiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältniss erwarten
Mischungen hingegen, welche mehr als 16,5 Gewichtsprocente en
dehnen sich stärker aus.

»Diese Verschiedenheit, in Rücksicht auf die Ausdehnungsfäl
steht mit der Verschiedenheit, in Rücksicht auf die Aenderung d
traction mit der Temperatur, in nothwendigem Zusammenhang;
bedingen sich gegenseitig.«

---

*) Poggendorff's Annalen **140**, 361.
**) Poggendorff's Annalen 1871, Ergänzungsband V, S. 237.
***) Poggendorff's Annalen **72**, 200.
†) Poggendorff's Annalen **138**, 279.
††) Poggendorff's Annalen **53**, 362.

Ehe ich jetzt zu der Spannkraft der Dämpfe des Alkohols und seiner wässrigen Lösungen übergehe, sei es gestattet, ganz kurz an das Gesetz der Spannkraft der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen im Allgemeinen zu erinnern.

Bekanntlich unterscheidet Regnault*) 3 Arten von Gemischen, deren Verhalten ein verschiedenes ist, hinsichtlich der Spannkraft ihrer Dämpfe.

Die erste Art bilden die Gemenge zweier Flüssigkeiten, welche sich nicht mischen, z. B. Wasser und Schwefelkohlenstoff; — Wasser und Chlorkohlenstoff; — Wasser und Benzin.

> Die Spannkraft des Gemengdampfes ist gleich der Summe der Spannkräfte der einzelnen Dämpfe.

Die zweite Art sind Gemische zweier Flüssigkeiten, welche sich nur in begrenzter Menge lösen (z. B. Wasser und Aether).

> Die Spannkraft des Gemengdampfes ist sehr nahezu gleich der Spannkraft des Dampfes der flüchtigeren Flüssigkeit.

Die dritte Art sind Flüssigkeitsgemische, welche sich in allen Verhältnissen der einzelnen Flüssigkeiten darstellen lassen (z. B. Wasser und Alkohol — Aether und Alkohol).

> Die Spannkraft des Gemengdampfes liegt in diesem Falle zwischen den Spannkräften der beiden gemischten Flüssigkeiten.

Auf alle diese Eigenschaften hatte übrigens schon Magnus**) im Jahre 1836 aufmerksam gemacht. Wüllner stellte später fest, dass die Spannung des Gemengdampfes zur Summe der Spannungen der Dämpfe der Bestandtheile in einem nahezu constanten Verhältniss stehe.

Von diesen Flüssigkeitsgemischen, von welchen beide Bestandtheile verdampfen, sind solche zu unterscheiden, aus welchen nur der eine Bestandtheil flüchtig ist, z. B. Lösungen desselben Salzes bei verschiedener Concentration — oder Lösungen von nicht flüchtigen Säuren oder indifferenten Körper bei verschiedener Concentration.

Ferner solche Flüssigkeitsgemische, welche Gase enthalten, z. B. Wasser und Salzsäure.

Die Spannkraft der Dämpfe ist unter allen Umständen abhängig:

---

*) Compt. rend. 39 und Poggendorff's Annalen 93, 568.

**) Pogggendorff's Annalen 93, 579.

1) von der Natur der Flüssigkeit; und bei Flüssigkeitsgen die sich in allen Verhältnissen darstellen lassen, von der (tration des Gemisches,
2) von der Temperatur der Dämpfe,
3) von dem Druck, der auf der Flüssigkeit lastet.

Wir können daher die Spannkraft des Dampfes mess gleicher Temperatur, aber verschiedener Concentration de sigkeitsgemisches.

Sind die Spannkraftscurven der Flüssigkeitsgemische ermitt können wir bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druc der Spannkraft des Dampfes einen Rückschluss machen auf die (tration der Flüssigkeit.

Wir können aber auch die verschiedenen Temper grade messen, bei welchen die Dampfspannung der verschiedene centrationsgrade eines bestimmten Flüssigkeitsgemisches ein und selben Druck überwindet. Wir bestimmen auf diese Wei Siedepunkte der verschiedenen Concentrationsgrade dieses Flüssi gemisches.

V. Spannkraft der Dämpfe des absoluten Alkohol seiner wässrigen Lösungen bei 100° C. und 760 Barometerstand.

Auf die Ermittelung der Spannkraft der Dämpfe von wä Alkoholgemischen bei der Temperatur des Wasserdampfes unc herrschenden Barometerstand gründet sich das Geissler'sche V meter, um aus dieser Dampfspannung einen Rückschluss auf den holgehalt der Mischung zu machen.

Plücker und Geissler*) haben für die Spannkraft de freien Dämpfe des absoluten Alkohols bei 100° C. als Maass Quecksilbersäule gefunden, deren Länge bei 0° C. 1691,2 *mm* b und für die Zunahme der Spannkraft des Alkoholdampfes in der von 100° für jeden $^1/_{10}$° C. 5,81 *mm*.

Die Versuche über die Spannkraft der Dämpfe aus Alkohol-W Gemischen wurden bei 754,6 *mm* Barometerstand vorgenommen, : geben folgende Resultate.**)

---

*) Poggendorff's Annalen **92**, 210.
**) Ebendaselbst S. 219.

Gewichtsprocent an Alkohol		Spannung in Quecksilberdruck
0,00 %	. . . .	754,6 *mm*
9,87 «	. . . .	1044,5 «
25,08 «	. . . .	1286,8 «
42,64 «	. . . .	1422,6 «
64,08 «	. . . .	1544,7 «
100 «	. . . .	1679,6 «

Die Curve Fig. V auf Taf. 1 stellt das Gesetz dar, wie die Spannkraft von dem Procentgehalt der Flüssigkeit abhängig ist.

Der Alkoholgehalt in den Dämpfen ist grösser, als in der verbleibenden Flüssigkeit; auch dieses Verhältniss des angewendeten Alkohols im flüssigen Gemisch zu dem Alkoholgehalt in den Dämpfen wurde durch diese Physiker festgestellt.*)

Nachdem durch das Experiment die Spannkraft der Dämpfe in den Alkoholgemischen bei der Temperatur des kochenden Wassers ermittelt war, konnte Geissler die Scala für das von ihm construirte Vaporimeter entwerfen. Mit dem Wechsel des Barometerstandes bedürfen die Angaben der Scala geringer Correcturen.

VI. Spannkraft der Dämpfe des absoluten Alkohols und seiner wässrigen Lösungen zwischen 0° C. und den betreffenden Siedepunkten.

Die eingehenden Versuche von Regnault über die Spannkräfte des Dampfes des absoluten Alkohols bei — 20° C. bis + 155° C. sind wiedergegeben in Compt. rend. **50**, 1063 und in Poggendorff's Annalen **111**, 407.

Regnault's Versuche über die Spannung des Wasserdampfes von — 32° bis + 100° C. befinden sich in Poggendorff's Annalen, Ergänzungsband 2, S. 176 und 177. Magnus' Versuche über denselben Gegenstand in Poggendorff's Annalen **61**, 226. A. Wüllner**) hat durch umfassende Versuche die Spannkraft des Alkoholdampfes und auch von Gemischen aus Alkohol und Wasser bei gleichen Temperaturen genau festgestellt.

Wüllner berechnet alsdann das Verhältniss, in welchem die gefundene Spannung eines jeden Gemisches zu der Summe der Spannkräfte

*) Poggendorff's Annalen **92**, 220.

) Poggendorff's Annalen **129, 353 (1866).

von absolutem Alkohol und von Wasser bei der Beobachtungster steht.

Da den folgenden Betrachtungen die **Wüllner**'schen V resultate zu Grunde liegen, so erlaube ich mir dieselbe hier w geben.

Tabelle VI.

1	2 = μ	3		4		5 = π	
Temperatur °C.	Dampfspannung (in Millimetern Quecksilber) des Gemisches	Dampfspannung (in Millimetern Quecksilber) des Wassers		Dampfspannung (in Millimetern Quecksilber) des Alkohols		Summe von Spalte 3 und 4	Verl der von

Gemisch aus 100 Gewichtstheilen Wasser und 800 Gewichtstheilen Al Eine solche Lösung enthält 88,888.... Gewichtstheile Alkohol in 100 G theilen der Lösung.

	mm	mm		mm		mm	
11,8°	28,00	10,32	+	29,75	=	40,07	0
20,5	46,08	17,93	+	49,05	=	66,98	0
30,4	79,25	32,27	+	84,10	=	116,37	0
40,0	130,16	54,90	+	137,00	=	191,90	0
50,5	216,78	94,31	+	225,00	=	319,31	0
60,3	342,35	151,25	+	354,68	=	505,93	0
70,0	526,25	234,12	+	543,10	=	777,22	0,
80,4	800,76	360,49	+	824,86	=	1185,35	0,
81,7	849,07	380,63	+	873,81	=	1254,44	0,

Gemisch aus 100 Gewichtstheilen Wasser + 400 Gewichtstheilen Alk Eine solche Lösung enthält 80 Gewichtstheile Alkohol in 100 Gewich der Lösung.

	mm	mm		mm		mm	
11,8°	26,25	10,32	+	29,75	=	40,07	0,
20,5	43,88	17,93	+	49,05	=	66,98	0,
30,4	76,15	32,27	+	84,10	=	116,37	0,
40,0	126,16	54,90	+	137,00	=	191,96	0,
50,5	210,09	94,31	+	225,00	=	319,31	0,
60,3	332,32	151,25	+	354,68	=	505,93	0,
70,0	511,09	234,12	+	543,10	=	777,22	0,
80,4	778,07	360,49	+	824,86	=	1185,35	0,
81,7	825,06	380,63	+	873,81	=	1254,44	0,

1	2 = μ	3		4		5 = π	$\frac{\mu}{\pi}$
Temperatur °C.	Dampfspannung (in Millimetern Quecksilber) des					Summe von Spalte 3 und 4	Verhältniss der Zahlen von Spalte $\frac{2}{5}$
	Gemisches	Wassers		Alkohols			
Gemisch aus 100 Gewichtstheilen Wasser + 200 Gewichtstheilen Alkohol. Eine solche Lösung enthält 66,666.... Gewichtstheile Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung.							
	mm	*mm*		*mm*		*mm*	
11,8°	25,00	10,32	+	29,75	=	40,07	0,624
20,5	41,76	17,93	+	49,05	=	66,98	0,622
30,4	72,80	32,27	+	84,10	=	116,37	0,626
40,0	120,60	54,90	+	137,00	=	191,90	0,628
50,5	201,15	94,31	+	225,00	=	319,31	0,630
60,3	318,85	151,25	+	354,68	=	505,93	0,630
70,0	490,62	234,12	+	543,10	=	777,02	0,631
80,4	745,36	360,49	+	824,86	=	1185,35	0,629
81,7	790,57	380,63	+	873,81	=	1254,44	0,630
Gemisch aus 100 Gewichtstheilen Wasser + 100 Gewichtstheilen Alkohol. Eine solche Lösung enthält 50 Gewichtstheile Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung.							
	mm	*mm*		*mm*		*mm*	
11,8°	23,90	10,32	+	29,75	=	40,07	0,597
15,4	29,05	13,08	+	36,07	=	49,10	0,592
20,5	39,26	17,93	+	49,05	=	66,98	0,587
30,4	68,76	32,27	+	84,10	=	116,37	0,591
40,3	116,75	55,80	+	139,08	=	194,88	0,599
50,5	189,86	94,31	+	225,00	=	319,31	0,595
60,3	300,75	151,25	+	354,68	=	505,93	0,594
70,0	463,55	234,12	+	543,10	=	777,02	0,595
80,4	705,67	360,49	+	824,86	=	1185,35	0,595
81,7	747,73	380,63	+	873,81	=	1254,44	0,596
Gemisch aus 100 Gewichtstheilen Wasser + 50 Gewichtstheilen Alkohol. Eine solche Lösung enthält 33,333.... Gewichtstheile Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung.							
	mm	*mm*		*mm*		*mm*	
11,8°	21,00	10,32	+	29,75	=	40,07	0,520
20,5	35,41	17,93	+	49,05	=	66,98	0,528
30,4	62,00	32,27	+	84,10	=	116,37	0,533
40,0	103,25	54,90	+	137,00	=	191,90	0,530
50,5	173,98	94,31	+	225,00	=	319,31	0,545
60,3	277,38	151,25	+	354,68	=	505,93	0,547
67,2	376,45	206,67	+	480,34	=	687,01	0,541
80,4	642,81	360,49	+	824,86	—	1185,35	0,542
84,6	760,00	426,31	+	975,40	=	1401,71	0,544

In Fig. IV auf Taf. 1 sind die Temperaturen, also die der Spalte 1, als Ordinaten; hingegen die Anzahl der Millimeter silberdruck, welche der Dampfspannung des Gemisches entspreche die Zahlen der Spalte 2, als Abscissen eingetragen.

Die Curven geben also die beobachtete Dampfspannung an. einer Quecksilbersäule, in Millimetern ausgedrückt, bei den betre Temperaturen das Gleichgewicht halten. Die Verhältnisszahlen vorstehender Zahlentabelle geben an, um wie viel die Dampfsp des Alkohol-Wasser-Gemisches geringer ist, als die Summe der Span des Alkohols und Wassers bei gleicher Temperatur.

Die äusserst geringen Differenzen in diesen Verhältnisszahl klärt Wüllner durch mögliche Beobachtungsfehler, nur bei noc dünnteren Lösungen scheint ein geringes Ansteigen des Verhäl der Spannkräfte der Gemischdämpfe zu der Summe der Spannkrä Bestandtheile statt zu finden.

Wüllner fand also die Verhältnisszahlen der Spannkräf Gemische zu der Summe der Spannkräfte des Alkohols und des W bei denselben Temperaturen gemessen, bei allen Druckverhältnisse stant und zwar für die Gemische:

100	Wasser	+ 800	Alkohol	constant	=	0,677
100	«	+ 400	«	«	=	0,657
100	«	+ 200	«	«	=	0,630
100	«	+ 100	«	«	=	0,595
100	«	+ 50	«	«	=	0,540

Hieraus geht hervor, dass das Verhältniss des Alkoholdamp dem Wasserdampf im Dampfgemisch bei allen Temperaturen d bleibt, keineswegs ist aber damit gesagt, dass das Verhältniss d koholdampfes zu dem Wasserdampf im Dampfgemisch dasselb wie dasjenige des flüssigen Alkohols und Wassers im Flüssigk gemisch; im Gegentheil ist durch die Versuche Plücker's erv dass dies nicht der Fall ist.

Bei dem Sieden von Weingeistgemischen in Destillirapparate es schon längst bekannt, dass die Dämpfe reicher an Alkohol si die zurückbleibende Flüssigkeit, es beruht ja hierauf die Verst des Weingeistes durch Destillation, welche durch Einrichtung d lonnen-Apparates heut zu Tage die directe Herstellung von Alkoh

93—94 Volumprocent an absolutem Alkohol gestattet, selbst wenn die Maische kaum 7 % davon enthält. Man bestimmt sogar nach Gröning's Vorgang durch die Temperatur des siedenden Alkohols den Alkoholgehalt im Dampfe und gleichzeitig das Verhältniss des Alkohols zum Wasser in der zurückbleibenden Flüssigkeit.

VII. Temperaturen, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe von absolutem Alkohol und seiner wässrigen Lösung einer Quecksilbersäule von bestimmter Höhe das Gleichgewicht halten.

Diese Temperaturen lassen sich aus der graphischen Darstellung Fig. IV auf Taf. 1 ablesen.

Die Abscissen geben in dieser Zeichnung die Höhe der Quecksilbersäulen an, welche bei den verschiedenen Concentrationsgraden der Dampfspannung das Gleichgewicht halten.

Da, wo die Curven diese horizontalen Linien schneiden, findet man in verticaler Richtung die Temperatur angegeben, bei welcher dieses Gleichgewicht eintritt. Ich will diese Temperatur hier kurzweg den Siedepunkt nennen.

In nachstehender Tabelle sind in diesem Sinne die Siedepunkte des Alkohols und seiner wässrigen Lösung bei verschiedenen Druckverhältnissen (Manometerständen) eingetragen, wie ich solche aus der graphischen Darstellung abgelesen habe.

Zugleich ist die Temperaturdifferenz, resp. die Temperatur-»Erniedrigung« dieser Siedepunkte gegen den Siedepunkt des reinen Wassers bei gleichem Druck in *Cursivschrift* beigefügt.

In Fig. VII auf Taf. 1 sind die Siedetemperaturen graphisch dargestellt. Die Temperaturen sind als Abscissen, die Gewichtsprocentgehalte Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösungen als Ordinaten eingetragen.

In Fig. VIII auf Taf. 1 sind die Temperaturdifferenzen graphisch dargestellt, um welche die Lösungen niedriger sieden, als Wasser bei gleichem Druck. Der Siedepunkt des Wassers ist bei allen diesen Differenzen demnach gleich Null gesetzt. Die Temperaturgrade sind wieder als Abscissen eingetragen; die Gewichtsprocentgehalte Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung aber als Ordinaten.

Tabelle VII.

Siedepunkte des Alkohols und der Alkohol-Wassermischungen, sowie Angabe der *Temperaturgrade*, um welche der Siedepunkt dieser Mischungen *niedriger* liegt als der Siedepunkt des reinen Wassers bei den verschiedenen Manometerständen.

Höhe einer Quecksilbersäule in Millimetern welcher der Dampf bei nebenstehenden Temperaturen das Gleichgewicht hält.	Absoluter Alkohol.	88,888 Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	80 Theile Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	66,666 Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	50 Theile Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	33,333 Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	0 Alkohol.	
	Absoluter Alkohol.	100 Wasser + 800 Alkohol.	100 Wasser + 400 Alkohol.	100 Wasser + 200 Alkohol.	100 Wasser + 100 Alkohol.	100 Wasser + 50 Alkohol.	Reines Wasser.	
Millim.	0 Cels.	0 Cels.	0 Cels.	0 Cels.	0 Cels.	0 Cels.	0 Cels.	
760	78,3 *21,7*	79 *21*	79,75 *20,25*	80,8 *19,2*	82,3 *17,7*	84,6 *15,4*	100 *0*	Siedepunkt *Erniedrigung*
700	76,2 *21,5*	76,9 *20,8*	77,6 *20,1*	78,80 *19,00*	80,25 *17,45*	82,5 *15,2*	97,7 *0*	Siedepunkt *Erniedrigung*
600	72,5 *21,0*	73,2 *20,3*	73,9 *19,6*	74,95 *18,55*	76,35 *17,15*	78,5 *15,0*	93,5 *0*	Siedepunkt *Erniedrigung*
500	68,05 *20,65*	68,8 *19,9*	69,45 *19,25*	70,45 *18,25*	71,9 *16,8*	73,9 *14,8*	88,7 *0*	Siedepunkt *Erniedrigung*
400	62,95 *20,15*	63,75 *19,35*	64,40 *18,7*	65,35 *17,75*	66,75 *16,35*	68,6 *14,5*	83,1 *0*	Siedepunkt *Erniedrigung*
300	56,6 *19,3*	57,4 *18,5*	58,05 *17,85*	58,95 *16,95*	60,2 *15,7*	62,1 *13,8*	75,9 *0*	Siedepunkt *Erniedrigung*
200	47,8 *18,6*	48,6 *17,8*	49,25 *17,15*	50,3 *16,1*	51,5 *14,9*	53,5 *13,1*	66,4 *0*	Siedepunkt *Erniedrigung*
100	33,8 *17,9*	34,6 *17,1*	35,25 *16,45*	36,2 *15,5*	37,4 *14,3*	39,3 *12,4*	51,7 *0*	Siedepunkt *Erniedrigung*
50	21,0 *17,3*	21,8 *16,5*	22,5 *15,8*	23,45 *14,85*	24,85 *13,5*	26,6 *11,7*	38,3 *0*	Siedepunkt *Erniedrigung*
40	17,0	17,8	18,5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Siedepunkt

Regnault*) unterscheidet 2 Methoden zur Bestimmung der Siedepunkte.

Die erste Methode, »die statische«, besteht in der Bestimmung des Druckes, welcher der Spannkraft des Dampfes, den ein Ueberschuss der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen aussendet, das Gleichgewicht hält, und zwar bei Ruhe der Flüssigkeit.

Bei der zweiten Methode, »der dynamischen«, ist der Dampf immer in Bewegung, und man bestimmt die Temperatur des Dampfes, den die siedende Flüssigkeit fortwährend unter verschiedenem Druck aussendet.

Beide Methoden geben nach Regnault identische Resultate, wenn die Flüssigkeiten vollkommen homogen sind und keine fremden Körper enthalten und wenn die Flüssigkeit keine grosse Molecular-Cohäsion darbietet. Deshalb erhielt Regnault**) nach beiden Methoden dieselben Resultate bei Wasser, auch bei Schwefelkohlenstoff; hingegen bei Terpentinöl und namentlich bei Aether sind die Resultate nach beiden Methoden oft sehr abweichend.

Indess hebt Regnault hervor, dass die Gegenwart der kleinsten Mengen eines fremden flüchtigen Körpers sich sogleich durch die Nicht-Superposition der beiden graphischen Curven, denen die zwei Methoden angehören, äussert.

Vor Kurzem hat G. Kahlbaum in einem Werke***) eine grosse Menge von directen Siedepunktsbestimmungen mitgetheilt, die derselbe im Vacuum oder im luftverdünnten Raume beim Durchleiten von Luft vorgenommen hat. Beim Vergleich einiger dieser Resultate mit den Resultaten von Landolt über die Spannkraft der Dämpfe derselben Flüssigkeit bei denselben Druckverhältnissen, zeigen sich grosse Verschiedenheiten, da Landolt die Spannkraft im Vacuum eines Barometers gemessen hat.

G. Kahlbaum kommt zum Schluss, dass ein Unterschied bestehe bei gleichen Druckverhältnissen zwischen der Tension des Dampfes und dem Siedepunkt; und dass es nicht gestattet sei, aus der einen Grösse direct die andere abzuleiten. Er nennt den »Kochpunkt« diejenige Temperatur des Dampfes einer bewegten Flüssigkeit, bei welcher alle Molecüle derselben ohne Aenderung des äusseren Druckes vom tropfbaren in den dehnbaren Aggregatzustand übergehen.

---

*) Poggendorff's Annalen **111**, 404.

) Poggendorff's Annalen **93, 542.

***) „Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen" Leipzig, Joh. Ambr. Barth 1885.

Ohne hier den Gegenstand weiter verfolgen zu können, is schon durch die Aeusserungen und Angaben von Regnault ı wiesen, dass es sehr schwierig ist, nach beiden Methoden ganz ; Resultate zu erhalten und die Resultate der directen Siedepunktsl mungen stimmen selten ganz überein mit denjenigen, welche a Spannkraft der Dämpfe im Vaporimeter oder Barometervacuum leitet werden.

Ich habe z. B. hier die directen Siedepunktsbestimmunge Kahlbaum mit den Dampfspannungsbestimmungen von Wülln sammengestellt, welche beide Physiker über Aethyl-Alkohol ar Die Resultate nach Wüllner sind aus Fig. IV auf Taf. 1 lesen.

Kochpunkt nach Kahlbaum			Dampfspannung nach Wüllner		
° C.		mm Druck		° C.	mm Dr
12,8	bei	20,50	bei	12,8	31
17,4	«	30,86	«	17,4	41
21,0	«	41,32	«	21,0	51
24,4	«	54,86	«	24,4	60
25,0	«	56,84	«	25,0	63
26,2	«	61,96	«	26,2	66,5
78,3	«	760,00	«	78,3	760

Temperatur

bei welcher der Alkohol kocht nach Kahlbaum			bei welcher der Alkoholdampf bezeichneten Druck das Gleichg hält nach Wüllner		
	mm	° C.		mm	° C.
bei	20,50	12,8	bei	20,50	8,8
«	30,86	17,4	«	30,86	16,4
«	41,32	21,0	«	41,32	17,6
«	54,86	24,4	«	54,86	22,4
«	56,84	25,0	«	56,84	23,2
«	61,96	26,2	«	61,96	24,8
«	760,00	78,3	«	760,00	78,3

Bei höheren Temperaturen sind die Abweichungen, welche nach l Methoden gewonnen werden, meist geringer, indess gleichen si schwierig ganz aus.

Nach von Yelin und Fuchs*) ist Alkohol von 94 % eben so flüchtig als der ganz wasserfreie, während der Siedepunkt des wasserfreien Alkohols höher ist, als jener des 97- und 98-procentigen Alkohols, so dass bei der Destillation eines 94 % enthaltenden Alkohols die zuerst übergehende Portion wasserhaltiger ist als die nachfolgende.**)

Bei der Herstellung von absolutem Alkohol entfernte Mendelejeff***) und ebenso von Baumhauer†) sorgfältig die flüchtigste, zuerst übergehende Portion Alkohol, weil sie wasserhaltig war und ein höheres specifisches Gewicht zeigte als die folgenden Fractionen.

Ueber directe Siedepunktsbestimmungen des absoluten Alkohols führe ich zunächst die Versuche von Kopp††) an.

Siedepunkt des absoluten Alkohols reducirt auf 760 *mm* Barometerstand, mit der Kugel in der Flüssigkeit, die Quecksilbersäule zitternd, manchmal selbst hüpfend	78,8°	79,2°
mit der Kugel im Dampf, nahe eine Viertelstunde constant	78,4°	
ebenso fand Gay-Lussac	78,4°	
Mendelejeff fand	78,3°	

Eine Zusammenstellung der Siedepunkte des absoluten Alkohols von Seiten verschiedener hervorragender Physiker findet man in Poggendorff's Annalen **140**, 361.

Directe Siedepunktsbestimmungen über Gemische aus Alkohol und Wasser verdanken wir Dupré und Page†††). Zugleich berechneten dieselben die mittleren hypothetischen Siedepunkte unter der Voraussetzung, dass der Siedepunkt einer Mischung das Mittel sei aus den Siedepunkten ihrer Bestandtheile, und schliesslich die Differenzen.

---

*) Prechtl's Encyklopädie **1**, 223.

) Vergleiche hierüber auch Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler **1, 51.

***) Poggendorff's Annalen **138**, 242.

†) Poggendorff's Annalen **140**, 358.

††) Poggendorff's Annalen **72**, 56.

†††) Poggendorff's Annalen 5. Ergänzungsband, S. 235.

Tabelle VIII.

1. Gewichts-Procente Alkohol.	2. Siedepunkt beobachtet bei 744,4 *mm* °C.	3. Mittlerer hypothetischer Siedepunkt; berechnet. °C.	4. Differenz. °C.	5. Siedep be 760 *n* berech °C
100	77,89	77,89	—	78,4
90	78,01	80,05	— 2,04	78,5
80	78,84	82,20	— 3,36	79,3
70	79,61	84,35	— 4,74	80,1
60	80,47	86,50	— 6,03	81,0
50	81,33	88,60	— 7,27	81,8
45	81,99	89,72	— 7,73	82,5
40	82,52	90,90	— 8,38	83,0
30	84,01	92,95	— 8,94	84,5
20	86,50	95,10	— 8,60	87,0
10	90,98	97,25	— 6,27	91,5
0	99,4	99,4	—	10(

Der Siedepunkt des Wassers ist

bei 760 *mm* 100° C.
« 744,4 *mm* 99,4° C.

Differenz 0,6° C.

Der Siedepunkt des absoluten Alkohols ist

bei 760 *mm* 78,4° C.
« 744,4 *mm* 77,89° C.

Differenz 0,51° C.

Es lassen sich hiernach leicht die Siedepunkte der Alkoholge für 760 *mm* Druck angeben, was in der letzten Spalte der vorstel Tabelle von mir geschehen ist.

Auch Dupré und Page fanden also bei directen Bestimn den Siedepunkt einer 90procentigen Lösung nur $^1/_{10}$° C. höher a Siedepunkt des absoluten Alkohol.

Ich füge noch die Siedepunktsbestimmungen von von Yelin Obgleich dieselben offenbar zu niedrig ausgefallen sind, geben sie ein Bild von dem Verlauf der Curve.

---

*) Handwörterbuch von Liebig, Poggendorff und Wöhler 1,

Alkoholprocente	Siedepunkte
100	75,78° C.
99	75,65° C.
98	75,60° C.
97	75,60° C.
96	75,68° C.
95	75,74° C.
94	75,73° C.

Vergleichen wir jetzt die direct gefundenen Siedepunkte von Dupré und Page, bezogen auf 760 *mm* Barometerstand mit den Temperaturen, welche die Dampfspannung der Alkoholgemische nach den Versuchen von Wüllner ergibt.

Die Zahlenwerthe dieser Temperaturen sind aus der graphischen Darstellung Fig. VII auf Taf. 1 abgelesen. Die Originalzeichnung hatte 1 *m* im Quadrat.

Tabelle IX.

Gewichtsprocente an Alkohol.	Siedepunkte nach Dupré und Page bei 760 *mm* ° C.	Temperaturen, welche der Dampfspannung bei 760 *mm* entsprechen nach Wüllner's Versuchen graphisch interpolirt. ° C.
100	78,40	78,3
90	78,52	78,9
80	79,37	79,75
70	80,15	80,5
60	81,02	81,35
50	81,88	82,3
45	82,54	82,95
40	83,08	83,5
30	84,58	85,15
20	87,08	87,6
10	91,57	92
0	100	100

Das Gesetz der Siedepunkte ist noch nicht bekannt, obgleich Regnault*) sagt: »Das Gesetz, welches die Spannkräfte der Gase und Dämpfe mit der Temperatur verknüpft, scheint eins der einfachsten

*) Poggendorff's Annalen **111**, 402.

in der Wärmetheorie sein zu müssen, denn es hängt nur ab vo scharf festgesetzten und genau bestimmbaren Elementen, von den peraturen und von den Drucken, denen die elastischen Flüssig das Gleichgewicht halten.«

Die Siedepunkte von Flüssigkeitsgemischen scheinen vielmehr dem noch abhängig zu sein von der specifischen Wärme der G theile; vielleicht auch von anderen noch nicht genügend erforscht dingungen.

Meines Wissens hat zuerst R. Ilges*) den Satz ausgespr dass die specifischen und latenten Wärmemengen eines Alkohol-V Gemisches so zu berechnen sind, als ob Alkohol und Wasser unge neben einander beständen, so dass Alkohol und Wasser im Ge ihre besonderen Siedepunkte beibehalten.

Dieser Satz würde zu Missdeutungen Veranlassung geben, man ohne weiteres die mittlere hypothetische specifische Wärm den Bestandtheilen berechnen wollte, wie dies in Tabelle II geschel

Aber nach beifolgender Formel lässt sich die specifische eines Alkohol-Wasser-Gemisches aus den Siedepunkten dieses Gen ableiten.

$$\frac{a \times s \times S + (100 - a) \times 100^0}{b \times 100} = x.$$

In dieser Formel ist a die Gewichtsmenge Alkohol in 100 Ge theilen der Lösung.

s ist die specifische Wärme des Alkohols = 0,6043 nach D und Page.

S ist der Siedepunkt des absoluten Alkohols nach Dupré und

(100 — a) ist die Gewichtsmenge Wasser in 100 Gewichtstheil Lösung.

100⁰ ist der Siedepunkt des Wassers.

b ist der beobachtete Siedepunkt der Lösung.

100 ist die Summe der Gewichtstheile von Alkohol und Wass

x ist die gesuchte specifische Wärme der Lösung.

Es ergeben sich dann durch die Berechnung folgende Zahl die specifische Wärme, welche mit den von Dupré und Page be teten Zahlenwerthen zu vergleichen sind.

*) Zeitschrift für Spiritus-Industrie 1885, VIII. Jahrgang, No. 7,

Tabelle X.

Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Mischung	Siedepunkte nach Dupré und Page bei 760 *mm* °C.	Specifische Wärme, berechnet nach der Formel $\frac{a \times s \times S + (100-a) \times 100^0}{b \times 100}$	Beobachtete specifische Wärme nach Dupré und Page
100	78,4	0,6043	0,60430
90	78,52	0,6736	0,65764
80	79,37	0,7296	0,71690
70	80,15	0,7884	0,78445
60	81,02	0,8447	0,84332
50	81,88	0,9000	0,90633
45	82,54	0,9247	0,94192
40	83,08	0,9504	0,96805
30	84,58	0,9969	1,02602
20	87,08	1,0275	1,04362
10	91,57	1,0346	1,03576
0	100	1,0000	1,0000

Aus diesen Betrachtungen tritt unverkennbar der innere Zusammenhang hervor, der zwischen den Siedepunkten und der specifischen Wärme der Alkohol-Wasser-Gemische besteht.

Ist also die specifische Wärme der Alkohol-Wasser-Gemische bekannt, so müssen sich daraus die Siedepunkte dieser Gemische ableiten lassen durch die Formel

$$\frac{a \times s \times S + (100-a)\ 100^0}{100 \times W} = x.$$

Die einzelnen Werthe der Formel bleiben die vorigen.

W ist die beobachtete specifische Wärme der Lösung. (Vergl. hierüber Tabelle II.)

x ist der gesuchte Siedepunkt der Lösung.

Ich habe hier nach dieser Formel die Siedepunkte berechnet.

Nach Dupré und Page ist die specifische Wärme des absoluten Alkohols 0,6043. Wenn der Siedepunkt des absoluten Alkohol 78,3° ist, so ist $s \times S = 47{,}317.$

Nach H. Schüller ist die specifische Wärme des absoluten Alkohols 0,6120, also $s \times S = 47{,}92.$

Nach Winkelmann ist die specifische Wärme des absoluten Alkohols 0,6025, also $s \times S = 47{,}176.$

Tabelle XI.

Berechnete Siedepunkte der Alkoholgemische aus der beobachtete cifischen Wärme der Lösung in Graden Celsius.

Procent-gehalt der Lösung	nach Dupré und Page °C.	nach Schüller °C.	nach Winkelmann °C.	Beobachtete Siedepunkte nach Dupré und Page °C.	Span der I = 76 n Wül bei
100	78,3	78,3	78,3	78,4	7
90	79,96	80,05	77,77	78,52	7
80	80,70	80,45	78,14	79,37	7
70	80,47	80,98	78,19	80,15	8
60	81,09	81,60	78,86	81,02	8
50	81,27	81,62	79,61	81,88	8
45	80,99	80,65	—	82,54	8
40	81,53	80,73	79,89	83,08	8
30	82,06	82,24	81,49	84,58	8
20	85,72	85,84	85,39	87,08	8
10	92,46	91,81	91,94	91,57	9
0	100	100	100	100	10

Bedenkt man die Schwierigkeiten, mit welchen die genauest stimmungen der specifischen Wärme von Alkohol-Wasser-Gemisch bunden sind, so wird man die Uebereinstimmung zwischen den neten und beobachteten Siedepunkten immerhin genügend gross er um Ilges beizustimmen, dass Alkohol und Wasser in ihren Misc ihre besonderen Siedepunkte beibehalten.

Die Modification der mittleren Eigenschaft der Siedepunkte sich aus Tabelle VIII, Spalte 3 und 4.

Mit Recht konnte man erwarten, dass dieser Zusammenhang zw der specifischen Wärme und den Siedepunkten der Gemische ein meiner sei und auch bei Gemischen anderer flüchtiger Verbin sich nachweisen lassen würde; indess haben angestellte Berech ergeben, dass dies nicht der Fall ist; wenigstens bei Gemisch Schwefelsäure und Wasser lassen sich die Siedepunkte nicht nach Formel berechnen.

Die specifische Wärme von Mischungen aus Schwefelsäurea ($S\Theta_3$) mit Wasser bestimmte J. Thomsen; die specifische Wär Mischungen aus Schwefelsäure ($S\Theta_4H_2$) mit Wasser bestimmte Mar Nach der Umrechnung der Thomsen'schen Angaben auf Sc säure ($S\Theta_4H_2$) stimmen die Resultate beider Physiker fast ganz vollk

überein. Die specifische Wärme der Schwefelsäure ($S\Theta_4 H_2$) fand Marignac zu 0,3315.

Den Siedepunkt der Schwefelsäure ($SO_4 H_2$) bestimmte Dalton zu 327° C., Marignac fand 338° C.; die Siedepunkte der Mischungen von Schwefelsäure ($S\Theta_4 H_2$) mit Wasser bestimmte Lunge.

Die Abweichungen der gefundenen Siedepunkte dieser Mischungen von den, nach obiger Formel berechneten Siedepunkten sind viel zu bedeutend, als dass auch nur annähernd der erwähnten Formel eine allgemeine Gültigkeit zugesprochen werden kann.

Rückblick.

1. Wir haben gesehen, dass die Curve, welche die Wärme-Entwicklung beim Mischen wiedergibt, einen ganz analogen Verlauf hat, wie die Curve, welche die specifische Wärme der Alkohol-Wasser-Mischungen versinnbildlicht. Aus der specifischen Wärme der Alkohol-Wasser-Gemische lässt sich die Mischungswärme und umgekehrt, aus der Mischungswärme die specifische Wärme berechnen. (Dupré und Page)?

2. Die Volumveränderung, welche beim Mischen von Alkohol und Wasser eintritt, erleidet bei ungefähr 54 Volumprocent Alkoholgehalt ihr Maximum und beträgt nach Rudberg 3,775 % des ursprünglichen Volumens, das Volumen nach dem Mischen = 100 gesetzt. Die resultirende Mischung entspricht der Formel $C_2 H_6 \Theta + 3 H_2 \Theta$ und bei allen Temperaturen der Mischung kommt dieser Formel die grösste Verdichtung zu. (Kopp.)

3. Wenn absoluter Alkohol mit Wasser gemischt wird, tritt stets Verdichtung ein. Wasser zu einem Weingeist von mehr als 23,87 % Alkoholgehalt gefügt, bringt stets Verdichtung des Gemisches hervor; Wasser zu einem Weingeist von weniger als 23,87 % Alkoholgehalt gefügt, bringt stets Ausdehnung des Gemisches hervor. (Kopp.)

4. Mischungen aus 83,5 Gewichtstheilen Wasser und 16,5 Gewichtstheilen absolutem Alkohol zeigen, bei allen Temperaturen gemischt, gleiche Contraction.

Mischungen, welche weniger als 16,5 % Alkohol enthalten, dehnen sich auch durch die Wärme weniger aus, als man nach den Ausdehnungsfähigkeiten der Bestandtheile und dem Mischungsverhältniss erwarten sollte; bei Mischungen, welche mehr als 16,5 % Alkohol enthalten, tritt der entgegengesetzte Fall ein. Die Ausdehnungsfähigkeit durch die Wärme steht also in nothwendigem Zusammenhang mit der Contraction beim Mischen. Beide bedingen sich gegenseitig. (Kopp.)

5. Die specifischen Wärmen der Mischungen nehmen verhi mässig rasch ab, während der Alkoholgehalt von 40—60 % zu Da nun gerade in derselben Gegend die stärkste Contraction der hol-Wasser-Gemische eintritt, kann möglicher Weise ein Zusamm zwischen beiden Thatsachen bestehen. (Schüller).

6. Die Spannkräfte von Alkohol-Wasser-Gemischen stehen Summe der Spannkräfte des Alkohols und Wassers bei denselben peraturen gemessen, bei allen Druckverhältnissen in einem con Verhältniss. (Wüllner.)

7. Die Siedepunkte von Alkoholgemischen stehen mit der schen Wärme dieser Gemische im allerengsten Zusammenhang. (I

VIII. Ueber den Zusammenhang zwischen den Siede ten und den Concentrationsgraden zweier Flüssigk die sich beide verflüchtigen und sich beide in alle hältnissen mischen lassen.

Ich will hier zunächst die Mischungen von Alkohol und Was Auge fassen und andere Flüssigkeitsgemenge nur insofern berühr zu vergleichen, ob die aufgefundenen oder vermeintlichen Gesetz keiten allgemeine Gültigkeit haben.

Durch Kopp ist nachgewiesen, dass bei Gliedern homologer der Siedepunkt um eine constante Grösse wächst; einer bestimmt ferenz in der Zusammensetzung entspricht auch eine bestimmte Di in den Siedepunkten.

So sind die Siedepunkte von

Ameisensäure	CO_2H_2	100° C.	
Essigsäure	$CO_2H_2 + (CH_2)$	119 »	$= 100 + 19{,}5°$ -
Propionsäure	$CO_2H_2 + 2\,(CH_2)$	140 »	$= 100 + 2 \times 19{,}5°$ -
Buttersäure	$CO_2H_2 + 3\,(CH_2)$	162 »	$= 100 + 3 \times 19{,}5°$ -
Valeriansäure	$CO_2H_2 + 4\,(CH_2)$	175 »	$= 100 + 4 \times 19{,}5°$ -
Capronsäure	$CO_2H_2 + 5\,(CH_2)$	198 »	$= 100 + 5 \times 19{,}5°$ -
Oenanthylsäure	$CO_2H_2 + 6\,(CH_2)$	219 »	$= 100 + 6 \times 19{,}5°$ -

In ganz ähnlicher Weise lassen sich die Alkohol-Wasser-Ge als Glieder einer homologen Reihe auffassen:

100 Wasser + x (Alkohol)
100 Wasser + 2 x (Alkohol)
100 Wasser + 3 x (Alkohol)
100 Wasser + 4 x (Alkohol)
100 Wasser + 5 x (Alkohol)

100 Wasser + 6 x (Alkohol)

100 Wasser + n x (Alkohol).

Die Differenzen zwischen den Siedepunkten dieser Gemische bilden allerdings nicht direct eine constante Grösse, aber wenn man die Quotienten aus der Erniedrigung der Siedepunkte in die gleichmässig wachsenden Alkoholmengen von einander subtrahirt, so erhält man allerdings beinahe constante Zahlen als Differenzen.

Die nachfolgende Tabelle XII soll den Beleg hierzu liefern. Die angeführten Siedepunkte sind aus der graphischen Darstellung der Siedepunkts-Curve nach Dupré und Page Fig. VII auf Taf. 1 herausgelesen.

Die Anordnung der Tabelle wird leicht verständlich sein.

In der Colonne E befinden sich die erwähnten Quotienten und Colonne F enthält die bezeichneten Differenzen.

Diese Differenzen stehen im engsten Zusammenhang mit dem reciproken Werth der Siedepunkts-Differenzen der beiden gemengten Flüssigkeiten. Bei Alkohol-Wasser-Gemischen ist dieser reciproke Werth 0,046083. Man könnte in der That sehr geneigt sein, auf den ersten Blick anzunehmen, dass dieser Quotient für jeden Gewichtstheil Alkohol, der mit 100 Gewichtstheilen Wasser verbunden ist, genau um dieselbe Grösse zunehme, und zwar für je 1 Gewichtstheil Alkohol um 0,046083

für je 10 Gewichtstheile Alkohol um 0,46083

für je 100 Gewichtstheile Alkohol um 4,6083

für je 1000 Gewichtstheile Alkohol um 46,083

Namentlich wenn man bedenkt, dass die in Colonne C aufgeführten Siedepunkte einer graphischen Darstellung entnommen sind, ferner, dass die Zahlen dieser Aufzeichnung wiederum auf Beobachtungen beruhen und also in doppelter Beziehung geringe Täuschungen untergelaufen sein können, besticht die anscheinende Gleichmässigkeit der Differenzen in Colonne F der Tabelle XII.

Ebenso fällt die Gleichmässigkeit der Zahlen in Colonne G auf, welche die Differenzen angeben zwischen den so berechneten Quotienten und den gefundenen Quotienten E. Die Differenz in Colonne G ist nahezu dieselbe Zahl, gleichviel ob der Alkoholgehalt der Lösung 1 Gewichtstheil oder das 100- und mehrfache beträgt; indess ist es einleuchtend, dass bei Lösungen, welche neben 100 Theilen Wasser 0 oder ∞ Alkohol enthalten, die Differenz der Colonne G 0,000 sein muss, da im ersteren Falle der Siedepunkt des Wassers, im letzteren Falle der Siedepunkt des Alkohols erreicht wird.

Tabelle XII.

Mischungen aus Alkohol und Wasser. Siedepunkte nach Dupré und Page.

Siedepunkt des Wassers 100° bei 760 *mm* Druck,
Siedepunkt des Alkohols 78,3° „ „ „
Siedepunkts-Differenz 21,7°
Der reciproke Werth der Siedepunkts-Differenz ist

$$\frac{1}{21,7} = 0,046083.$$

Gewichtstheile Alkohol neben 100 Gewichtstheilen Wasser.	Gewichtstheile Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Siedepunkte nach Dupré und Page bei 760 *mm* in Graden Celsius.	Erniedrigung des Siedepunktes gegen den Siedepunkt des Wassers.	Diejenige Menge Alkohol, welche in den betreffenden Lösungen die Temperatur des Siedepunktes um 1° C. erniedrigt $\frac{A}{D}$.	*Differenzen.*	A.		G. *Differenz.*	E.
A.	B.	C.	D.	E.	F.				
0	0	100°	0	$\frac{A}{D}$				*0,000*	
1	0,99099	98,9	1,1	0,9090		1 ×	0,046083 = 0,04608 +	*0,8629* =	0,9090
2	1,9608	97,9	2,1	0,9524	*0,0434*	2 ×	„ = 0,09217 +	*0,8602* =	0.9524
3	2,9126	96,95	3,05	0,9836	*0,0312*	3 ×	„ = 0,13825 +	*0,8453* =	0,9836
4	3,8461	96,0	4,0	1,0000	*0,0164*	4 ×	„ = 0,18433 +	*0,8157* =	1,0000
5	4,7619	95,25	4,75	1,0547	*0,0547*	5 ×	„ = 0,23041 +	*0,8243* =	1,0547
6	5,6604	94,55	5,45	1,1011	*0,0464*	6 ×	„ = 0,27650 +	*0,8246* =	1,1011
7	6,5420	93,8	6,2	1,1290	*0,0279*	7 ×	„ = 0,32258 +	*0,8074* =	1,1290
8	7,4074	93,25	6,75	1,1852	*0,0562*	8 ×	„ = 0,36866 +	*0,8165* =	1,1852
9	8,2569	92,7	7,3	1,2329	*0,0477*	9 ×	„ = 0,41475 +	*0,8181* =	1,2329

30	23,0769	86,1	13,9	2,1583	*0,4489*	30 × 0,046083 = 1,3825 + *0,7758* = 2,1583
40	28,5714	84,8	15,2	2,6316	*0,4733*	40 × " = 1,8433 + *0,7883* = 2,6316
50	33,3333	83,95	16.05	3,1152	*0,4836*	50 × " = 2,3041 + *0,8111* = 3,1152
60	37,5000	83,3	16,7	3,5928	*0,4776*	60 × " = 2,7650 + *0,8278* = 3,5928
70	41,1765	82,85	17,15	4.0816	*0,4884*	70 × " = 3,2258 + *0,8558* = 4,0816
80	44,4444	82,45	17,55	4,5584	*0,4773*	80 × " = 3,6866 + *0,8718* = 4,5584
90	47,3685	82,1	17,9	5,0279	*0,4690*	90 × " = 4,1475 + *0,8804* = 5,0279
100	50	81,8	18,2	5,4945	*0,46666*	100 × 0,046083 = 4,6083 + *0,8862* = 5,4945
200	66,6666	80,35	19,65	10,1781	*4,6836*	200 × " = 9,2166 + *0,9615* = 10,1781
300	75	79,7	20,3	14,7783	*4,6002*	300 × " = 13,8249 + *0,9534* = 14,7783
400	80	79,3	20,7	19,3232	*4,5449*	400 × " = 18,4332 + *0,8900* = 19,3232
500	83,3333	79,0	21,0	23,8095	*4,4863*	500 × " = 23,0415 + *0,7680* = 23,8095
600	85,9143	78,8	21,2	28,3019	*4,4924*	600 × " = 27,650 + *0,6519* = 28,3019
700	87,4999	78,7	21,3	32,8638	*4,5619*	700 × " = 32,258 + *0,6058* = 32,8638
800	88,8888	78,6	21,4	37,3831	*4,5193*	800 × " = 36,866 + *0,4270* = 37,3831
900	90	78,55	21,45	41,9580	*4,6749*	900 × " = 41,475 + *0,4830* = 41,9580
1000	90,9090	78,45	21,55	46,4037	*4,4457*	1000 × 0,046083 = 46,083 + *0,3207* = 46,4037
				Diff. $\frac{184,1173}{4}$ = *46,0294*		
5000	98,0392	78,31	21,69	230,5210		5000 × " = 230,415 + *0,106* = 230,5210
				Diff. $\frac{230,3080}{5}$ = *46,0616*		
10000	99,0099	78,30	21,70	460,830		10000 × " = 460,830 + *0,000* = 460,830

Tabelle XIII.

Mischungen aus Alkohol und Wasser. Siedepunkte aus A. Wüllner's Beobachtungen entnommen.

Gewichtstheile Alkohol neben 100 Gewichtstheilen Wasser.	Gewichtstheile Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung	Siedepunkte nach A. Wüllner's Beobachtungen in Graden Celsius.	Erniedrigung des Siedepunktes gegen den Siedepunkt des Wassers.	Diejenige Menge Alkohol, welche in den betreffenden Lösungen die Temperatur des Siedepunktes um 1° C. erniedrigt $\frac{A}{D}$.	*Differenzen.*	Siedepunkt des Wassers . . . . 100° Siedepunkt des Alkohols . . . . . . 78,3° Siedepunkts-Differenz . . . . 21,7° Der reciproke Werth der Siedepunkts-Differenz ist $\frac{1}{21,7} = 0,046083$.		
A.	B.	C.	D.	E.	F.		G. *Differenz.*	E.
Bei 760 *mm* Quecksilberdruck.								
50	33,333	84,6	15,4	3,247	$\frac{2,403}{50} = 0,04806$	50 × 0,046083 = 2,304 +	*0,943*	= 3,247
100	50,000	82,3	17,7	5,650	$\frac{4,767}{100} = 0,04767$	100 × „ = 4,608 +	*1,042*	= 5,650
200	66,666	80,8	19,2	10,417	$\frac{9,336}{200} = 0,04668$	200 × „ = 9,216 +	*1,200*	= 10,417
400	80	79,75	20,25	19,753	$\frac{18,342}{400} = 0,04585$	400 × „ = 18,433 +	*1,320*	= 19,753
800	88,888	79	21	38,095		800 × „ = 36,866 +	*1,229*	= 38,095
Bei 700 *mm* Druck.						Siedepunkt des Wassers . . . 97,7° Siedepunkt des Alkohols . . . 76,2° Siedepunkts-Differenz . . . . 21,5° $\frac{1}{21,5} = 0,046511$.		
50	33,333	82,5	15,2	3,289	$\frac{2,442}{50} = 0,04884$	50 × 0,046511 = 2,326 +	*0,963*	= 3,289
100	50	80,25	17,45	5,731	$\frac{4,791}{[illegible]}$ = [illegible]	100 × „ = 4,651 +	*1,080*	= 5,731

Bei 600 *mm* Druck.

Siedepunkt des Wassers . . . 93,5°
Siedepunkt des Alkohols . . . 72,5°
Siedepunkts-Differenz . . . . 21°

$$\frac{1}{21} = 0{,}047619.$$

50	33,333	78,5	15	3,333	$\frac{2{,}499}{50} = 0{,}04998$	50 × 0,047619 = 2,381 + *0,952* = 3,333
100	50	76,35	17,15	5,831	$\frac{4{,}951}{100} = 0{,}04951$	100 × „ = 4,762 + *1,069* = 5,831
200	66,666	74,95	18,55	10,782	$\frac{9{,}626}{200} = 0{,}04813$	200 × „ = 9,524 + *1,258* = 10,782
400	80	73,9	19,6	20,408	$\frac{19{,}001}{400} = 0{,}04750$	400 × „ = 19,048 + *1,360* = 20,408
800	88,888	73,2	20,3	39,409		800 × „ = 38,095 + *1,304* = 39,409

Bei 500 *mm* Druck.

Siedepunkt des Wassers . . . 88,7°
Siedepunkt des Alkohols . . . 68,05°
Siedepunkts-Differenz . . . . 20,65°

$$\frac{1}{20{,}65} = 0{,}048426.$$

50	33,333	73,9	14,8	3,378	$\frac{2{,}574}{50} = 0{,}05148$	50 × 0,048426 = 2,421 + *0,957* = 3,378
100	50	71,9	16,8	5,952	$\frac{5{,}007}{100} = 0{,}05007$	100 × „ = 4,843 + *1,109* = 5,952
200	66,666	70,45	18,25	10,959	$\frac{9{,}820}{200} = 0{,}04910$	200 × „ = 9,685 + *1,274* = 10,959
400	80	69,45	19,25	20,779	$\frac{19{,}422}{400} = 0{,}04855$	400 × „ = 19,370 + *1,409* = 20,779
800	88,888	68,8	19,9	40,201		800 × „ = 38,741 + *1,460* = 40,201

Gewichtstheile Alkohol neben 100 Gewichtstheilen Wasser.	Gewichtstheile Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Siedepunkte nach A. Wüllner's Beobachtungen in Graden Celsius.	Erniedrigung des Siedepunktes gegen den Siedepunkt des Wassers.	Diejenige Menge Alkohol, welche in den betreffenden Lösungen die Temperatur des Siedepunktes um 1° C. erniedrigt $\frac{A}{D}$.	Differenzen.	Differenz a. / E.
A.	B.	C.	D.	E.	F.	
Bei 400 *mm* Druck.						Siedepunkt des Wassers . . . 83,1° Siedepunkt des Alkohols . . . 62,95° Siedepunkts-Differenz . . . . 20,15° $\frac{1}{20,15} = 0,049627$.
50	33,333	68,60	14,5	3,451		$50 \times 0,049627 = 2,481 + \mathit{0,97} = 3,451$
					$\frac{2,672}{50} = \mathit{0,05344}$	
100	50	66,75	16,35	6,123		$100 \times$ „ $= 4,963 + \mathit{1,16} = 6,123$
					$\frac{5,152}{100} = \mathit{0,05152}$	
200	66,666	65,35	17,75	11,275		$200 \times$ „ $= 9,925 + \mathit{1,35} = 11,275$
					$\frac{10,116}{200} = \mathit{0,05058}$	
400	80	64,40	18,7	21,391		$400 \times$ „ $= 19,851 + \mathit{1,54} = 21,391$
					$\frac{19,951}{400} = \mathit{0,04988}$	
800	88,888	63,75	19,35	41,342		$800 \times$ „ $= 39,702 + \mathit{1,64} = 41,342$
Bei 300 *mm* Druck.						Siedepunkt des Wassers . . . 75,9° Siedepunkt des Alkohols . . . 56,6° Siedepunkts-Differenz . . . . 19,3° $\frac{1}{19,3} = 0,051813$.
50	33,333	62,1	13,8	3,623		$50 \times 0,051813 = 2,590 + \mathit{1,033} = 3,623$
					$\frac{2,746}{50} = \mathit{0,05492}$	
100	50	60,2	15,7	6,369		$100 \times$ „ $= 5,181 + \mathit{1,188} = 6,369$
					$\frac{5,431}{[illegible]} = \mathit{0,05431}$	

Bei 200 *mm* Druck.

Siedepunkt des Wassers . . . 66,4°
Siedepunkt des Alkohols . . . 47,8°
Siedepunkts-Differenz . . . . 18,6°

$$\frac{1}{18,6} = 0{,}053763.$$

50	33,333	53,3	13,1	3,817	$\frac{2,894}{50} = 0{,}05788$	50 × 0,053763 = 2,688 + *1,129* = 3,817
100	50	51,5	14,9	6,711	$\frac{5,642}{100} = 0{,}05642$	100 × " = 5,376 + *1,335* = 6,711
200	66,666	50,3	16,1	12,353	$\frac{10,970}{200} = 0{,}05485$	200 × " = 10,753 + *1,600* = 12,353
400	80	49,25	17,15	23,323	$\frac{20,621}{400} = 0{,}05155$	400 × " = 21,505 + *1,818* = 23,323
800	88,888	48,6	17,8	44,944		800 × " = 43,010 + *1,934* = 44,944

Bei 100 *mm* Druck.

Siedepunkt des Wassers . . . 51,7°
Siedepunkt des Alkohols . . . 33,8°
Siedepunkts-Differenz . . . . 17,9°

$$\frac{1}{17,9} = 0{,}055871.$$

50	33,333	39,3	12,4	4,032	$\frac{2,968}{50} = 0{,}05936$	50 × 0,055871 = 2,793 + *1,239* = 4,032
100	50	37,4	14,3	7,000	$\frac{5,903}{100} = 0{,}05903$	100 × " = 5,587 + *1,413* = 7,000
200	66,666	36,2	15,5	12,903	$\frac{11,414}{200} = 0{,}05707$	200 × " = 11,174 + *1,729* = 12,903
400	80	35,25	16,45	24,317	$\frac{22,349}{400} = 0{,}05587$	400 × " = 22,348 + *1,969* = 24,317
800	88,888	34,6	17,1	46,784		800 × " = 44,697 + *2,087* = 46,784

Ich habe mich nicht begnügt, die Siedepunktsbestimmunge Dupré und Page allein dieser Berechnungsweise zu unterwerfei dern habe in Tabelle XIII auch die Siedepunkte in Betracht ge wie ich solche aus den Curven für die Spannkräfte der Alkohol-W Gemische nach Wüllner (Fig. IV auf Taf. 1) abgelesen und in Fi auf Taf. 1 wiedergegeben habe. Ich habe letzteres um so lieber g als mir diese Curven Gelegenheit boten, auch mit den Siedepunkt andere Druckverhältnisse als 760 *mm* Druck, die gedachte Berec vorzunehmen, um zu prüfen, ob diese Beziehung bei allen Druckv nissen dieselbe bleibe. Ich war mir jedoch dabei wohl bewusst die Spannkräfte der Dämpfe im Vacuo vielleicht nicht ganz identisc mit den Siedepunkten, welche in der Atmosphäre oder bei vermin Luftdruck ermittelt werden.

Wie man aus den Zahlen der Colonne F der Tabelle XIII er nehmen die Differenzen besagter Quotienten $\frac{A}{D}$ mit zunehmendem holgehalt in allen Druckverhältnissen ab.

Die aus den reciproken Werthen der Siedepunkts-Differenz rechneten Zahlen aber nähern sich im Allgemeinen um so meh gefundenen Quotienten $\frac{A}{D}$, je geringer der Alkoholgehalt des Gem ist, nur bei 760, 700 und 600 *mm* zeigen sich vereinzelte gering nahmen. Die Differenzen der Colonne G, Tabelle XIII sind in F auf Taf. 1 graphisch aufgezeichnet. Diese Linien sind nur Theil Curven, welche bei einem Alkoholgehalt von 0 oder ∞ den Nul der Abscissenachse erreichen.

Es erschien mir von Wichtigkeit, auch einige andere Gemiscl Flüssigkeiten in gleicher Weise in Betracht zu ziehen und zwa solchen Flüssigkeiten, bei denen ebenfalls beide Gemengtheile flüchtig

Hierzu schienen besonders geeignet die Siedepunkte von Gem aus Glycerin und Wasser; ebenso von Schwefelsäure und Wasser, we die Siedepunkts-Differenz beider Gemengtheile eine besonders gros

Die Siedepunkte der wässrigen Glycerinlösungen habe ich bestimmt.*)

---

*) Chemische Industrie 1884, Septemberheft. — Zeitschrift des deutscher Ingenieure **29**, 69. — Vergl. auch dieses Heft Abtheilung III d richtes.

Auch aus Tabelle XIV sehen wir, dass die Differenzen der Quotienten $\frac{A}{D}$ mit zunehmendem Wassergehalt in geringem Maasse abnehmen und die aus dem reciproken Werthe der Siedepunkts-Differenz berechneten Zahlen sich um so mehr dem gefundenen Quotienten $\frac{A}{D}$ nähern, je geringer der Wassergehalt der Glycerin-Lösung ist.

Bei den Alkohol-Wasser-Gemischen war der Alkohol Veranlassung zur Erniedrigung des Siedepunktes; bei den Glycerinlösungen ist das Wasser die Veranlassung zu dieser Erniedrigung.

Das Gegentheil findet Statt bei den Siedepunkten der Mischungen aus Schwefelsäure mit Wasser.

Durch graphische Aufzeichnung der Angaben von Lunge*) über die Siedepunkte der wässrigen Lösungen von Schwefelsäure war ich in der Lage die Zahlen der Colonne C zu finden.

Mit zunehmendem Wassergehalt der Lösungen nehmen die Differenzen der Quotienten $\frac{A}{D}$ für jeden Gewichtstheil Wasser zu, also die Zahlen der Colonne F dividirt durch 10 resp. 100.

Auch die aus dem reciproken Werthe der Siedepunkts-Differenz berechneten Zahlen der Colonne G nähern sich hier um so mehr den gefundenen Quotienten $\frac{A}{D}$, je grösser der Wassergehalt der Lösung ist.

Wir besitzen noch Untersuchungen von Wüllner**) über die Spannkraft der Dämpfe von Alkohol-Aether-Gemischen; von Regnault**) über die Dampfspannung von Schwefelkohlenstoff-Aether-Gemischen; von Schwefelkohlenstoff-Chlorkohlenstoff-Gemischen und von einem Alkohol-Benzin-Gemisch.

Die Messung dieser Spannkräfte bezieht sich auf gleiche Temperaturen, nicht auf gleiche Druckverhältnisse. Ich habe deshalb alle diese Angaben in derselben Weise graphisch dargestellt, wie dies in Fig. IV für die Alkohol-Wasser-Gemische geschehen ist.

Hierdurch bin ich in den Stand gesetzt, die Siedepunkte dieser Lösungen bei allen Druckverhältnissen aus den Curven abzulesen.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 370.

) Poggendorff's Annalen **93 und **129**.

Tabelle XIV.

Mischungen aus Glycerin und Wasser.

Gewichtstheile Wasser, welche mit 100 Gewichtstheilen Glycerin in der Lösung enthalten sind.	Gewichtsprocente Glycerin, welche in 100 Gewichtstheilen der Lösung enthalten sind.	Siedepunkt der Lösung bei 760 mm Druck in Graden Celsius.	Erniedrigung des Siedepunktes der Lösung gegen den Siedepunkt des Glycerins.	Diejenige Gewichtsmenge Wasser, welche in der betreffenden Lösung den Siedepunkt um 1° C. erniedrigt. $\frac{A}{D}$.	*Differenz.*	Siedepunkt des Glycerins 290°. Siedepunkt des Wassers 100°. Siedepunkts-Differenz 190°. Der reciproke Werth der Siedepunkts-Differenz ist $\frac{1}{190} = 0{,}0052632$.
A.	B.	C.	D.	E.	F.	G. E.
5	95,238	167,2	122,8	0,04072		5 × 0,0052632 = 0,0263160 + *0,01440* = 0,04072
10	90,909	141,6	148,4	0,0674		10 × " = 0,052632 + *0,01480* = 0,0674
20	83,333	124,3	165,7	0,1207	*0,0533*	20 × " = 0,105264 + *0,01550* = 0,1207
30	76,923	117,6	172,4	0,1740	*0,0533*	30 × " = 0,157896 + *0,01615* = 0,1740
40	71,429	113,9	176,1	0,2271	*0,0531*	40 × " = 0,210528 + *0,01655* = 0,2271
50	66,666	111,4	178,6	0,2800	*0,0529*	50 × " = 0,263160 + *0,01685* = 0,2800
60	62,500	109,8	180,2	0,3328	*0,0528*	60 × " = 0,315792 + *0,01708* = 0,3328
70	58,824	108,5	181,5	0,3856	*0,0528*	70 × " = 0,368424 + *0,01725* = 0,3856
80	55,555	107,5	182,5	0,4384	*0,0528*	80 × " = 0,421056 + *0,01740* = 0,4384
90	52,632	106,8	183,2	0,4912	*0,0528*	90 × " = 0,473688 + *0,01755* = 0,4912
100	50	106,2	183,8	0,5440	*0,0528*	100 × 0,0052632 = 0,52632 + *0,01770* = 0,5440
200	33,333	103,3	186,7	1,0712	*0,5272*	200 × " = 1,05264 + *0,01860* = 1,0712
300	25	102,3	187,7	1,5982	*0,5270*	300 × " = 1,57896 + *0,01922* = 1,5982
400	20	101,8	188,2	2,1251	*0,5269*	400 × " = 2,10528 + *0,01980* = 2,1251
500	16,666	101,5	188,5	2,6520	*0,5269*	500 × " = 2,63160 + *0,02040* = 2,6520
600	14,285	101,3	188,7	3,1789	*0,5269*	600 × " = 3,15792 + *0,02100* = 3,1789
700	12,5	101,2	188,8	3,7058	*0,5269*	700 × " = 3,68424 + *0,02150* = 3,7058
800	11,111	101	189,0	4,2326	*0,5268*	800 × " = 4,21056 + *0,02200* = 4,2326

Tabelle XV.

Mischungen aus Schwefelsäure ($S\Theta_4H_2$) mit Wasser.

Gewichtstheile Wasser, welche *mit* 100 Gewichtstheilen Schwefelsäure $S\Theta_4H_2$ verbunden sind.	Gwichtstheile Schwefelsäure $S\Theta_4H_2$ *in* 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Siedepunkt des Gemisches.	Erniedrigung des Siedepunktes gegen den Siedepunkt der Schwefelsäure $S\Theta_4H_2 = 338^0$ C.	Diejenige Gewichtsmenge Wassers, welche in der betreffenden Lösung den Siedepunkt um 1° C. erniedrigt $\frac{A}{D}$.	*Differenzen.*	Siedepunkt von $S\Theta_4H_2$ 338° nach Marignac. Siedepunkt des Wassers 100°. Siedepunkts-Differenz 238°. $\frac{1}{238} = 0{,}00420168$.
A.	B.	C.	D.	$\frac{A}{D}$.	F.	G. $\frac{A}{D}$.
		° C.	° C.			
5	95,238	296,5	41,5	0,1205		5 × 0,004202 = 0,02101 + *0,0995* = 0,1205
				Diff. 0,0208 × 2	= *0,0416*	
10	90,909	267,25	70,75	0,1413	*0,0334*	10 × „ = 0,04202 + *0,0993* = 0,1413
20	83,333	223,5	114,5	0,1747	*0,0323*	20 × „ = 0,08404 + *0,0907* = 0,1747
30	76,923	193	145	0,2070	*0,0347*	30 × „ = 0,12606 + *0,0809* = 0,2070
40	71,429	172,5	165,5	0,2417	*0,0365*	40 × „ = 0,16808 + *0,0736* = 0,2417
50	66,666	158,25	179,75	0,2782	*0,0359*	50 × „ = 0,21010 + *0,0681* = 0,2782
60	62,500	147	191	0,3141	*0,0377*	60 × „ = 0,25212 + *0,0620* = 0,3141
70	58,824	139	199	0,3518	*0,0370*	70 × „ = 0,29414 + *0,0577* = 0,3518
80	55,555	132,25	205,75	0,3888	*0,0398*	80 × „ = 0,33616 + *0,0526* = 0,3888
90	52,632	128	210	0,4286	*0,0387*	90 × „ = 0,37818 + *0,0504* = 0,4286
100	50	124	214	0,4673	*0,4126*	100 × „ = 0,42020 + *0,0471* = 0,4673
200	33,333	110,7	227,3	0,8799	*0,4160*	200 × „ = 0,8404 + *0,0395* = 0,8799
300	25	106,5	231,5	1,2959	*0,4171*	300 × „ = 1,2606 + *0,0353* = 1,2959
400	20	105	233,5	1,7130	*0,4238*	400 × „ = 1,6808 + *0,0322* = 1,7130
500	16,666	103,6	234,4	2,1330		500 × „ = 2,1010 + *0,0320* = 2,1330
				Diff. $\frac{2{,}1007}{5}$	= *0,4201*	
1000	9,0909	101,8	236,2	4,2337		1000 × „ = 4,2017 + *0,0320* = 4,2337

Tabelle XII.

Mischungen aus Alkohol und Wasser. Siedepunkte nach Dupré und Page.

Gewichtstheile Alkohol neben 100 Gewichtstheilen Wasser.	Gewichtstheile Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Siedepunkte nach Dupré und Page bei 760 *mm* in Graden Celsius.	Erniedrigung des Siedepunktes gegen den Siedepunkt des Wassers.	Diejenige Menge Alkohol, welche in den betreffenden Lösungen die Temperatur des Siedepunktes um 1° C. erniedrigt $\frac{A}{D}$.	*Differenzen.*	Siedepunkt des Wassers 100° bei 760 *mm* Druck, Siedepunkt des Alkohols 78,3° „ „ „ Siedepunkts-Differenz 21,7° Der reciproke Werth der Siedepunkts-Differenz ist $\frac{1}{21,7} = 0,046083$.		G.	
A.	B.	C.	D.	E.	F.	A.		*Differenz.*	E.
0	0	100°	0	$\frac{A}{D}$				*0,000*	
1	0,99099	98,9	1,1	0,9090	*0,0434*	1 × 0,046083 =	0,04608 +	*0,8629* =	0,9090
2	1,9608	97,9	2,1	0,9524	*0,0312*	2 × „ =	0,09217 +	*0,8602* =	0,9524
3	2,9126	96,95	3,05	0,9836	*0,0164*	3 × „ =	0,13825 +	*0,8453* =	0,9836
4	3,8461	96,0	4,0	1,0000	*0,0547*	4 × „ =	0,18433 +	*0,8157* =	1,0000
5	4,7619	95,25	4,75	1,0547	*0,0464*	5 × „ =	0,23041 +	*0,8243* =	1,0547
6	5,6604	94,55	5,45	1,1011	*0,0279*	6 × „ =	0,27650 +	*0,8246* =	1,1011
7	6,5420	93,8	6,2	1,1290	*0,0562*	7 × „ =	0,32258 +	*0,8074* =	1,1290
8	7,4074	93,25	6,75	1,1852	*0,0477*	8 × „ =	0,36866 +	*0,8165* =	1,1852
9	8,2569	92,7	7,3	1,2329	*0,0491*	9 × „ =	0,41475 +	*0,8181* =	1,2329
10	9,0909	92,2	7,8	1,2820		10 × 0,046083 =	0,4608 +	*0,8212* =	1,2820

30	23,0769	86,1	13,9	2,1583	*0,4489*	30 × 0,046083 = 1,3825 + *0,7758* = 2,1583
40	28,5714	84,8	15,2	2,6316	*0,4733*	40 × „ = 1,8433 + *0,7883* = 2,6316
50	33,3333	83,95	16,05	3,1152	*0,4836*	50 × „ = 2,3041 + *0,8111* = 3,1152
60	37,5000	83,3	16,7	3,5928	*0,4776*	60 × „ = 2,7650 + *0,8278* = 3,5928
70	41,1765	82,85	17,15	4,0816	*0,4884*	70 × „ = 3,2258 + *0,8558* = 4,0816
80	44,4444	82,45	17,55	4,5584	*0,4773*	80 × „ = 3,6866 + *0,8718* = 4,5584
90	47,3685	82,1	17,9	5,0279	*0,4690*	90 × „ = 4,1475 + *0,8804* = 5,0279
100	50	81,8	18,2	5,4945	*0,46666*	100 × 0,046083 = 4,6083 + *0,8862* = 5,4945
200	66,6666	80,35	19,65	10,1781	*4,6836*	200 × „ = 9,2166 + *0,9615* = 10,1781
300	75	79,7	20,3	14,7783	*4,6002*	300 × „ = 13,8249 + *0,9534* = 14,7783
400	80	79,3	20,7	19,3232	*4,5449*	400 × „ = 18,4332 + *0,8900* = 19,3232
500	83,3333	79,0	21,0	23,8095	*4,4863*	500 × „ = 23,0415 + *0,7680* = 23,8095
600	85,9143	78,8	21,2	28,3019	*4,4924*	600 × „ = 27,650 + *0,6519* = 28,3019
700	87,4999	78,7	21,3	32,8638	*4,5619*	700 × „ = 32,258 + *0,6058* = 32,8638
800	88,8888	78,6	21,4	37,3831	*4,5193*	800 × „ = 36,866 + *0,4270* = 37,3831
900	90	78,55	21,45	41,9580	*4,6749*	900 × „ = 41,475 + *0,4830* = 41,9580
1000	90,9090	78,45	21,55	46,4037	*4,4457*	1000 × 0,046083 = 46,083 + *0,3207* = 46,4037
				Diff. $\frac{184,1173}{4}$ = *46,0294*		
5000	98,0392	78,31	21,69	230,5210		5000 × „ = 230,415 + *0,106* = 230,5210
				Diff. $\frac{230,3080}{5}$ = *46,0616*		
10000	99,0099	78,30	21,70	460,830		10000 × „ = 460,830 + *0,000* = 460,830

Tabelle XIII.

Mischungen aus Alkohol und Wasser. Siedepunkte aus A. Wüllner's Beobachtungen entnommen.

Gewichtstheile Alkohol neben 100 Gewichtstheilen Wasser.	Gewichtstheile Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Siedepunkte nach A. Wüllner's Beobachtungen in Graden Celsius.	Erniedrigung des Siedepunktes gegen den Siedepunkt des Wassers.	Diejenige Menge Alkohol, welche in den betreffenden Lösungen die Temperatur des Siedepunktes um 1° C. erniedrigt $\frac{A}{D}$.	*Differenzen.*	Siedepunkt des Wassers . . . . 100° Siedepunkt des Alkohols . . . . . . 78,3° Siedepunkts-Differenz . . . . 21,7° Der reciproke Werth der Siedepunkts-Differenz ist $\frac{1}{21,7} = 0,046083$.
A.	B.	C.	D.	E.	F.	G. *Differenz.* / E.
Bei 760 mm Quecksilberdruck.						
50	33,333	84,6	15,4	3,247	$\frac{2,403}{50} = 0,04806$	50 × 0,046083 = 2,304 + *0,943* = 3,247
100	50,000	82,3	17,7	5,650	$\frac{4,767}{100} = 0,04767$	100 × „ = 4,608 + *1,042* = 5,650
200	66,666	80,8	19,2	10,417	$\frac{9,336}{200} = 0,04668$	200 × „ = 9,216 + *1,200* = 10,417
400	80	79,75	20,25	19,753	$\frac{18,342}{400} = 0,04585$	400 × „ = 18,433 + *1,320* = 19,753
800	88,888	79	21	38,095		800 × „ = 36,866 + *1,229* = 38,095
Bei 700 mm Druck.						Siedepunkt des Wassers . . . 97,7° Siedepunkt des Alkohols . . . 76,2° Siedepunkts-Differenz . . . . 21,5° $\frac{1}{21,5} = 0,046511$.
50	33,333	82,5	15,2	3,289	$\frac{2,442}{50} = 0,04884$	50 × 0,046511 = 2,326 + *0,963* = 3,289
100	50	80,25	17,45	5,731	$\frac{4,791}{[illegible]} = 0,04791$	100 × „ = 4,651 + *1,080* = 5,731

Bei 600 *mm* Druck.

50	33,333	78,5	15	3,333	$\frac{2,499}{50} = 0,04998$
100	50	76,35	17,15	5,831	$\frac{4,951}{100} = 0,04951$
200	66,666	74,95	18,55	10,782	$\frac{9,626}{200} = 0,04813$
400	80	73,9	19,6	20,408	$\frac{19,001}{400} = 0,04750$
800	88,888	73,2	20,3	39,409	

Siedepunkt des Wassers . . . 93,5°
Siedepunkt des Alkohols . . . 72,5°
Siedepunkts-Differenz . . . . 21°

$$\frac{1}{21} = 0,047619.$$

50 × 0,047619 = 2,381 + *0,952* = 3,333
100 × „ = 4,762 + *1,069* = 5,831
200 × „ = 9,524 + *1,258* = 10,782
400 × „ = 19,048 + *1,360* = 20,408
800 × „ = 38,095 + *1,304* = 39,409

Bei 500 *mm* Druck.

50	33,333	73,9	14,8	3,378	$\frac{2,574}{50} = 0,05148$
100	50	71,9	16,8	5,952	$\frac{5,007}{100} = 0,05007$
200	66,666	70,45	18,25	10,959	$\frac{9,820}{200} = 0,04910$
400	80	69,45	19,25	20,779	$\frac{19,422}{400} = 0,04855$
800	88,888	68,8	19,9	40,201	

Siedepunkt des Wassers . . . 88,7°
Siedepunkt des Alkohols . . . 68,05°
Siedepunkts-Differenz . . . . 20,65°

$$\frac{1}{20,65} = 0,048426.$$

50 × 0,048426 = 2,421 + *0,957* = 3,378
100 × „ = 4,843 + *1,109* = 5,952
200 × „ = 9,685 + *1,274* = 10,959
400 × „ = 19,370 + *1,409* = 20,779
800 × „ = 38,741 + *1,460* = 40,201

Gewichtstheile Alkohol neben 100 Gewichtstheilen Wasser. A.	Gewichtstheile Alkohol in 100 Gewichtstheilen der Lösung. B.	Siedepunkte nach A. Wüllner's Beobachtungen in Graden Celsius. C.	Erniedrigung des Siedepunktes gegen den Siedepunkt des Wassers. D.	Diejenige Menge Alkohol, welche in den betreffenden Lösungen die Temperatur des Siedepunktes um 1° C. erniedrigt $\frac{A}{D}$. E.	Differenzen. F.	G. Differenz. / E.
Bei 400 *mm* Druck.						Siedepunkt des Wassers . . . 83,1° Siedepunkt des Alkohols . . . 62,95° Siedepunkts-Differenz . . . . 20,15° $\frac{1}{20,15} = 0,049627.$
50	33,333	68,60	14,5	3,451		50 × 0,049627 = 2,481 + *0,97* = 3,451
					$\frac{2,672}{50} = 0,05344$	
100	50	66,75	16,35	6,123		100 × „ = 4,963 + *1,16* = 6,123
					$\frac{5,152}{100} = 0,05152$	
200	66,666	65,35	17,75	11,275		200 × „ = 9,925 + *1,35* = 11,275
					$\frac{10,116}{200} = 0,05058$	
400	80	64,40	18,7	21,391		400 × „ = 19,851 + *1,54* = 21,391
					$\frac{19,951}{400} = 0,04988$	
800	88,888	63,75	19,35	41,342		800 × „ = 39,702 + *1,64* = 41,342
Bei 300 *mm* Druck.						Siedepunkt des Wassers . . . 75,9° Siedepunkt des Alkohols . . . 56,6° Siedepunkts-Differenz . . . . 19,3° $\frac{1}{19,3} = 0,051813.$
50	33,333	62,1	13,8	3,623		50 × 0,051813 = 2,590 + *1,033* = 3,623
					$\frac{2,746}{50} = 0,05492$	
100	50	60,2	15,7	6,369		100 × „ = 5,181 + *1,188* = 6,369
					$\frac{5,431}{100} = 0,05431$	
200	66,666	58,95	16,95	11,800		200 × „ = 10,363 + *1,437* = 11,800
					10,605 [illegible]	

Bei 200 *mm* Druck.

50	33,333	53,3	13,1	3,817	$\frac{2,894}{50} = 0,05788$
100	50	51,5	14,9	6,711	$\frac{5,642}{100} = 0,05642$
200	66,666	50,3	16,1	12,353	$\frac{10,970}{200} = 0,05485$
400	80	49,25	17,15	23,323	$\frac{20,621}{400} = 0,05155$
800	88,888	48,6	17,8	44,944	

Siedepunkt des Wassers . . .	66,4°
Siedepunkt des Alkohols . . .	47,8°
Siedepunkts-Differenz	18,6°

$$\frac{1}{18,6} = 0,053763.$$

50 × 0,053763 = 2,688 + *1,129* = 3,817
100 × „ = 5,376 + *1,335* = 6,711
200 × „ = 10,753 + *1,600* = 12,353
400 × „ = 21,505 + *1,818* = 23,323
800 × „ = 43,010 + *1,934* = 44,944

Bei 100 *mm* Druck.

50	33,333	39,3	12,4	4,032	$\frac{2,968}{50} = 0,05936$
100	50	37,4	14,3	7,000	$\frac{5,903}{100} = 0,05903$
200	66,666	36,2	15,5	12,903	$\frac{11,414}{200} = 0,05707$
400	80	35,25	16,45	24,317	$\frac{22,349}{400} = 0,05587$
800	88,888	34,6	17,1	46,784	

Siedepunkt des Wassers . . .	51,7°
Siedepunkt des Alkohols . . .	33,8°
Siedepunkts-Differenz	17,9°

$$\frac{1}{17,9} = 0,055871.$$

50 × 0,055871 = 2,793 + *1,239* = 4,032
100 × „ = 5,587 + *1,413* = 7,000
200 × „ = 11,174 + *1,729* = 12,903
400 × „ = 22,348 + *1,969* = 24,317
800 × „ = 44,697 + *2,087* = 46,784

Ich habe mich nicht begnügt, die Siedepunktsbestimmungen Dupré und Page allein dieser Berechnungsweise zu unterwerfen, dern habe in Tabelle XIII auch die Siedepunkte in Betracht gezo wie ich solche aus den Curven für die Spannkräfte der Alkohol-Was Gemische nach Wüllner (Fig. IV auf Taf. 1) abgelesen und in Fig. auf Taf. 1 wiedergegeben habe. Ich habe letzteres um so lieber get als mir diese Curven Gelegenheit boten, auch mit den Siedepunkten andere Druckverhältnisse als 760 *mm* Druck, die gedachte Berechn vorzunehmen, um zu prüfen, ob diese Beziehung bei allen Druckverh nissen dieselbe bleibe. Ich war mir jedoch dabei wohl bewusst, die Spannkräfte der Dämpfe im Vacuo vielleicht nicht ganz identisch mit den Siedepunkten, welche in der Atmosphäre oder bei verminder Luftdruck ermittelt werden.

Wie man aus den Zahlen der Colonne F der Tabelle XIII erke nehmen die Differenzen besagter Quotienten $\frac{A}{D}$ mit zunehmendem A holgehalt in allen Druckverhältnissen ab.

Die aus den reciproken Werthen der Siedepunkts-Differenzen rechneten Zahlen aber nähern sich im Allgemeinen um so mehr gefundenen Quotienten $\frac{A}{D}$, je geringer der Alkoholgehalt des Gemis ist, nur bei 760, 700 und 600 *mm* zeigen sich vereinzelte geringe nahmen. Die Differenzen der Colonne G, Tabelle XIII sind in Fig. auf Taf. 1 graphisch aufgezeichnet. Diese Linien sind nur Theile Curven, welche bei einem Alkoholgehalt von 0 oder ∞ den Nullp der Abscissenachse erreichen.

Es erschien mir von Wichtigkeit, auch einige andere Gemische Flüssigkeiten in gleicher Weise in Betracht zu ziehen und zwar solchen Flüssigkeiten, bei denen ebenfalls beide Gemengtheile flüchtig s

Hierzu schienen besonders geeignet die Siedepunkte von Gemis aus Glycerin und Wasser; ebenso von Schwefelsäure und Wasser, weil die Siedepunkts-Differenz beider Gemengtheile eine besonders grosse

Die Siedepunkte der wässrigen Glycerinlösungen habe ich fr bestimmt.*)

---

*) Chemische Industrie 1884, Septemberheft. — Zeitschrift des Ve deutscher Ingenieure **29**, 69. — Vergl. auch dieses Heft Abtheilung III des richtes.

Auch aus Tabelle XIV sehen wir, dass die Differenzen der Quotienten $\frac{A}{D}$ mit zunehmendem Wassergehalt in geringem Maasse abnehmen und die aus dem reciproken Werthe der Siedepunkts-Differenz berechneten Zahlen sich um so mehr dem gefundenen Quotienten $\frac{A}{D}$ nähern, je geringer der Wassergehalt der Glycerin-Lösung ist.

Bei den Alkohol-Wasser-Gemischen war der Alkohol Veranlassung zur Erniedrigung des Siedepunktes; bei den Glycerinlösungen ist das Wasser die Veranlassung zu dieser Erniedrigung.

Das Gegentheil findet Statt bei den Siedepunkten der Mischungen aus Schwefelsäure mit Wasser.

Durch graphische Aufzeichnung der Angaben von Lunge*) über die Siedepunkte der wässrigen Lösungen von Schwefelsäure war ich in der Lage die Zahlen der Colonne C zu finden.

Mit zunehmendem Wassergehalt der Lösungen nehmen die Differenzen der Quotienten $\frac{A}{D}$ für jeden Gewichtstheil Wasser zu, also die Zahlen der Colonne F dividirt durch 10 resp. 100.

Auch die aus dem reciproken Werthe der Siedepunkts-Differenz berechneten Zahlen der Colonne G nähern sich hier um so mehr den gefundenen Quotienten $\frac{A}{D}$, je grösser der Wassergehalt der Lösung ist.

Wir besitzen noch Untersuchungen von Wüllner**) über die Spannkraft der Dämpfe von Alkohol-Aether-Gemischen; von Regnault**) über die Dampfspannung von Schwefelkohlenstoff-Aether-Gemischen; von Schwefelkohlenstoff-Chlorkohlenstoff-Gemischen und von einem Alkohol-Benzin-Gemisch.

Die Messung dieser Spannkräfte bezieht sich auf gleiche Temperaturen, nicht auf gleiche Druckverhältnisse. Ich habe deshalb alle diese Angaben in derselben Weise graphisch dargestellt, wie dies in Fig. IV für die Alkohol-Wasser-Gemische geschehen ist.

Hierdurch bin ich in den Stand gesetzt, die Siedepunkte dieser Lösungen bei allen Druckverhältnissen aus den Curven abzulesen.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 370.

) Poggendorff's Annalen **93 und **129**.

Tabelle XIV.

Mischungen aus Glycerin und Wasser.

Siedepunkt des Glycerins 290°.
Siedepunkt des Wassers 100°.
Siedepunkts-Differenz 190°.
Der reciproke Werth der Siedepunkts-Differenz ist $\frac{1}{190} = 0,0052632$.

Gewichtstheile Wasser, welche mit 100 Gewichtstheilen Glycerin in der Lösung enthalten sind.	Gewichtsprocente Glycerin, welche in 100 Gewichtstheilen der Lösung enthalten sind.	Siedepunkt der Lösung bei 760 mm Druck in Graden Celsius.	Erniedrigung des Siedepunktes der Lösung gegen den Siedepunkt des Glycerins.	Diejenige Gewichtsmenge Wasser, welche in der betreffenden Lösung den Siedepunkt um 1° C. erniedrigt. $\frac{A}{D}$.	*Differenz.*			G.	E.
A.	B.	C.	D.	E.	F.			G.	E.
5	95,238	167,2	122,8	0,04072		5 × 0,0052632	= 0,0263160	+ *0,01440*	= 0,04072
10	90,909	141,6	148,4	0,0674		10 × "	= 0,052632	+ *0,01480*	= 0,0674
20	83,333	124,3	165,7	0,1207	*0,0533*	20 × "	= 0,105264	+ *0,01550*	= 0,1207
30	76,923	117,6	172,4	0,1740	*0,0533*	30 × "	= 0,157896	+ *0,01615*	= 0,1740
40	71,429	113,9	176,1	0,2271	*0,0531*	40 × "	= 0,210528	+ *0,01655*	= 0,2271
50	66,666	111,4	178,6	0,2800	*0,0529*	50 × "	= 0,263160	+ *0,01685*	= 0,2800
60	62,500	109,8	180,2	0,3328	*0,0528*	60 × "	= 0,315792	+ *0,01708*	= 0,3328
70	58,824	108,5	181,5	0,3856	*0,0528*	70 × "	= 0,368424	+ *0,01725*	= 0,3856
80	55,555	107,5	182,5	0,4384	*0,0528*	80 × "	= 0,421056	+ *0,01740*	= 0,4384
90	52,632	106,8	183,2	0,4912	*0,0528*	90 × "	= 0,473688	+ *0,01755*	= 0,4912
100	50	106,2	183,8	0,5440	*0,0528*	100 × 0,0052632	= 0,52632	+ *0,01770*	= 0,5440
200	33,333	103,3	186,7	1,0712	*0,5272*	200 × "	= 1,05264	+ *0,01860*	= 1,0712
300	25	102,3	187,7	1,5982	*0,5270*	300 × "	= 1,57896	+ *0,01922*	= 1,5982
400	20	101,8	188,2	2,1251	*0,5269*	400 × "	= 2,10528	+ *0,01980*	= 2,1251
500	16,666	101,5	188,5	2,6520	*0,5269*	500 × "	= 2,63160	+ *0,02040*	= 2,6520
600	14,285	101,3	188,7	3,1789	*0,5269*	600 × "	= 3,15792	+ *0,02100*	= 3,1789
700	12,5	101,2	188,8	3,7058	*0,5269*	700 × "	= 3,68424	+ *0,02150*	= 3,7058
800	11,111	101	189,0	4,2326	*0,5268*	800 × "	= 4,21056	+ *0,02200*	= 4,2326
900	10	100,9	189,1	4,7594	*0,5268*	900 × "	= 4,73688	+ *0,02245*	= 4,7594

Tabelle XV.

Mischungen aus Schwefelsäure ($S\Theta_4H_2$) mit Wasser.

Gewichtstheile Wasser, welche *mit* 100 Gewichtstheilen Schwefelsäure $S\Theta_4H_2$ verbunden sind. A.	Gewichtstheile Schwefelsäure $S\Theta_4H_2$ *in* 100 Gewichtstheilen der Lösung. B.	Siedepunkt des Gemisches. C.	Erniedrigung des Siedepunktes gegen den Siedepunkt der Schwefelsäure $S\Theta_4H_2 = 338^0$ C. D.	Diejenige Gewichtsmenge Wassers, welche in der betreffenden Lösung den Siedepunkt um 1^0 C. erniedrigt $\frac{A}{D}$. $\frac{A}{D}$.	*Differenzen.* F.	Siedepunkt von $S\Theta_4H_2$ 338^0 nach Marignac. Siedepunkt des Wassers 100^0 Siedepunkts-Differenz 238^0 $\frac{1}{238} = 0{,}00420168$. G. $\frac{A}{D}$.
		^{0} C.	^{0} C.			
5	95,238	296,5	41,5	0,1205		5 × 0,004202 = 0,02101 + *0,0995* = 0,1205
				Diff. 0,0208 × 2 = *0,0416*		
10	90,909	267,25	70,75	0,1413		10 × „ = 0,04202 + *0,0993* = 0,1413
20	83,333	223,5	114,5	0,1747	*0,0334*	20 × „ = 0,08404 + *0,0907* = 0,1747
30	76,923	193	145	0,2070	*0,0323*	30 × „ = 0,12606 + *0,0809* = 0,2070
40	71,429	172,5	165,5	0,2417	*0,0347*	40 × „ = 0,16808 + *0,0736* = 0,2417
50	66,666	158,25	179,75	0,2782	*0,0365*	50 × „ = 0,21010 + *0,0681* = 0,2782
60	62,500	147	191	0,3141	*0,0359*	60 × „ = 0,25212 + *0,0620* = 0,3141
70	58,824	139	199	0,3518	*0,0377*	70 × „ = 0,29414 + *0,0577* = 0,3518
80	55,555	132,25	205,75	0,3888	*0,0370*	80 × „ = 0,33616 + *0,0526* = 0,3888
90	52,632	128	210	0,4286	*0,0398*	90 × „ = 0,37818 + *0,0504* = 0,4286
100	50	124	214	0,4673	*0,0387*	100 × „ = 0,42020 + *0,0471* = 0,4673
200	33,333	110,7	227,3	0,8799	*0,4126*	200 × „ = 0,8404 + *0,0395* = 0,8799
300	25	106,5	231,5	1,2959	*0,4160*	300 × „ = 1,2606 + *0,0353* = 1,2959
400	20	105	233,5	1,7130	*0,4171*	400 × „ = 1,6808 + *0,0322* = 1,7130
500	16,666	103,6	234,4	2,1330	*0,4238*	500 × „ = 2,1010 + *0,0320* = 2,1330
				Diff. $\frac{2{,}1007}{5}$ = *0,4201*		
1000	9,0909	101,8	236,2	4,2337		1000 × „ = 4,2017 + *0,0320* — 4,2337

Tabelle XVI.

Mischungen aus Alkohol und Aether.

Gewichtstheile Aether, welche mit 100 Gewichtstheilen Alkohol verbunden sind.	Siedepunkte der Lösungen bei 600 *mm* Druck in Graden Celsius.	Erdniedrigung der Siedepunkte gegen den Siedepunkt des Alkohols.	Diejenige Menge Aether, welche in der betreffenden Lösung den Siedepunkt um 1° C. erniedrigt. $\frac{A}{D}$.	*Differenzen.*	Siedepunkt des Alkohols bei 600 *mm* 72,5°. Siedepunkt des Aethers bei 600 *mm* 27,75° Wüllner. Siedepunkts-Differenz 44,75°. Der reciproke Werth der Siedepunkts-Differenz ist $\frac{1}{44,75} = 0,022349$.
A.	C.	D.	E.	F.	G. F.
100	35,2	37,3	2,681	$\frac{2,350}{100} = 0,02350$	100 × 0,022349 = 2,2349 + *0,4461* = 2,681.
200	32,75	39,75	5,031	$\frac{4,689}{200} = 0,02344$	200 × " = 4,4698 + *0,5612* = 5,031.
400	31,35	41,15	9,720		400 × " = 8,9396 + *0,7804* = 9,720.

Mischungen aus Schwefelkohlenstoff und Aether.

41 Volumina Schwefelkohlenstoff (CS_2) + 56 Volumina Aether = 100 Vol. CS_2 + 136,6 Aether.
62 Volumina Schwefelkohlenstoff + 38 Volumina Aether = 100 Vol. CS_2 + 61,3 Aether.
41 × 1,297 spec. Gew. = 53,177 Gewichtstheile Schwefelkohlenstoff + 56 × 0,736 spec. Gew. = 41,216 Gewichtstheile Aether = 100 Gewichtstheile Schwefelkohlenstoff + 77,506 Gewichtstheile Aether.

Gewichtstheile Aether, welche mit 100 Gewichtstheilen Schwefelkohlenstoff verbunden sind.	Siedepunkte der Lösungen bei 600 *mm* Druck in Graden Celsius.	Erniedrigung der Siedepunkte gegen den Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs.	Diejenige Menge Aether, welche in der betreffenden Lösung den Siedepunkt um 1° C. erniedrigt. $\frac{A}{D}$	*Differenzen.*	Siedepunkt des Schwefelkohlenstoffs bei 600 *mm* 39,1°. Siedepunkt des Aethers bei 600 *mm* 28,4 Regnault. Siedepunkts-Differenz 10,7. Der reciproke Werth der Siedepunkts-Differenz ist $\frac{1}{10,7} = 0,09346$.
34,807	32	7,1	4,900	$\frac{3,524}{42,699} = 0,0825$	34,807 × 0,09346 = 2,413 + *2,487* = 4,900.
77,506	29,9	9,2	8,424		77,506 × 0,09346 = 7,244 + *1,280* = 8,424.
Volumina Aether, welche mit 100 Vol. CS_2 verbunden sind.					
61,3	32	7,1	8,634	$\frac{6,214}{75,3} = 0,0852$	61,3 × 0,09346 = 5,729 + *2,905* = 8,634.
136,6	29,9	9,2	14,848		136,6 × 0,09346 = 12,766 + *2,082* = 14,848.

Ich will den Leser nicht mit den Einzelheiten ermüden, ben nur, dass auch bei den Alkohol-Aether-Gemischen die Differenzer Quotienten $\frac{A}{D}$ ebenfalls mit zunehmendem Aethergehalt abnehmen die aus den reciproken Werthen der Siedepunkts-Differenzen berechı Zahlen sich um so mehr dem Quotienten $\frac{A}{D}$ nähern, je geringer Aethergehalt des Gemisches ist.

Bei den seither betrachteten Gemischen lagen die Siedepunkte Gemische stets zwischen den Siedepunkten der beiden Gemengtl Dies ist jedoch keineswegs immer der Fall.

Bei den Gemischen von Schwefelkohlenstoff und Aether z. B. l zwar die Siedepunkte der Gemische so lange zwischen den Siedepuı der Gemengtheile, als die Gewichtstheile des Schwefelkohlenstoffs herrschen, aber schon beim Gemische von gleichen Gewichtstheilen Schw kohlenstoff und Aether ist die Spannkraft der Dämpfe des Gemi fast ganz genau eben so gross, als die Spannkraft des Aetherdan

Ein Gemisch von gleichen Gewichtstheilen Schwefelkohlenstofl Aether siedet also bei derselben Temperatur, wie der Aether allei

Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass bei solchen Schw kohlenstoff-Aether-Gemischen, bei welchen die Gewichtstheile A überwiegend sind, auch die Spannkraft des Gemischdampfes sogar gı sein wird, als die Spannkraft des Aetherdampfes.

Solche Beispiele stehen nicht vereinzelt da. Auch bei einen kohol-Benzin-Gemisch fand Regnault bei gleicher Temperatur h Spannkraft des Dampfes, als beim Alkoholdampf oder Benzindampf; hin bei gleichem Druck niedrigeren Siedepunkt.

Bei 50 Millimeter Druck

Siedepunkt des Benzins	22° C.
Siedepunkt des Alkohols	11,5° C.
Siedepunkt des Alkohol-Benzin-Gemisches	10° C.

Ich erinnere ferner in umgekehrtem Sinne an das Verhalteı Salpetersäure in dieser Beziehung.

Der Siedepunkt der stärksten Salpetersäure von 1,522 specifis Gewicht ist bei 760 *mm* . . . .

Der Siedepunkt des Wassers ist bei 760 *mm* . . . . .

Der Siedepunkt einer Säure von 1,42 specifischem Gewicht ist bei 760 *mm* . . . .

Aus solchen Beispielen geht hervor, dass die Beziehungen des Siedepunktes zu den Concentrationsgraden der Gemengtheile sehr verwickelter Natur sein können.

Regnault sagt zwar: »Sobald zwei elastische Flüssigkeiten von verschiedener Natur gleiche Arbeitsgrössen hervorbringen (also denselben Druck überwinden), müssen sie gleiche Wärmemengen verlieren«; aber wie sich diese Wärmemengen zusammensetzen, darüber sind noch eingehende Studien erforderlich.

Zur Lösung dieser Fragen wird es zunächst Aufgabe sein, hinreichendes Material zu sammeln, sowohl über Siedepunkte von Flüssigkeitsgemengen, als namentlich auch über die specifische Wärme dieser Gemische.

Die Atomwärme einer flüssigen chemischen Verbindung lässt sich nicht einmal annähernd aus der Atomwärme der sie zusammensetzenden Bestandtheile berechnen. Die Frage ist erst endgültig als gelöst zu betrachten, wenn die Siedepunkte als Functionen der Moleculargewichte erkannt und nachgewiesen sind.

Ueber die in einem mittelst Schwefelsäure getrockneten Gase noch enthaltene Menge Feuchtigkeit.*)

Von

Edward W. Morley.

Berzelius und Dulong**) benutzten 1820 und ebenso Erdmann und Marchand***) 1842 Chlorcalcium bei der Atomgewichtsbestimmung des Sauerstoffes. Wahrscheinlich war es ihnen unbekannt, dass das Chlorcalcium eine relativ beträchtliche Menge Wasser nicht zu absorbiren vermag. Dumas†) erwähnte 1842 und Pettenkofer††) 1862 die Thatsache als eine wohl bekannte, dass Chlorcalcium Gase nicht so vollständig trocknet, als Schwefelsäure. Favre†††) zeigte

*) Nach dem in englischer Sprache eingesandten Manuscript übersetzt von der Redaction.

) Ann. chim. phys. [2. sér.] **15, 388.

***) Journ. f. prakt. Chemie **26**, 464.

†) Ann. chim. phys. [3. sér.) **8**, 193 u. 210.

††) Liebig's Annalen d. Chemie, Supplementband 2, p. 29.

†††) Ann. chim. phys, [3. sér.] **12**, 223.

1844, dass Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Gase s
ständig trocknet, dass weder Schwefelsäure bei — 17 ° C. noch
phorpentoxyd aus 40 Litern Gas, noch auch aus Quantitäten »bie
considérables« eine merkliche Menge von Feuchtigkeit aufnimm
hat auch auf sehr sinnreichem Wege festzustellen versucht*),
durch eines der genannten Reagentien getrocknetes Gas absolut t
ist. Er liess so vollständig wie möglich getrocknete Luft übe
glühendes Kupfer und dann wieder durch eine Trockenröhre str
Bei einem Versuche lieferten 148 Liter Luft 117 Liter Sticksto
0,0025 *g* Wasser: bei einem anderen gaben 110 Liter Luft 87
Stickstoff und 0,0015 *g* Wasser. Daraus schloss er, dass ein
eines durch Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd getrockneten
nicht mehr als 0,00006 bis 0,00008 *g* Wasser enthält. Er
weiter**), dass nur die Tension des Wasserdampfes die Ursac
weshalb etwas Wasser von gewissen Gasen zurückgehalten wird.
fand Favre***), wie auch Regnault†) 1845, dass keine
Trockenröhren erforderlich sind, um die ganze trocknende Kr
Trocknungsmittels nutzbar zu machen, mit welchem sie gefüllt
1864 und 1865 veröffentlichte R. Fresenius††) Versuche,
— wenn sie nicht mit einer nicht vorauszusetzenden Fehlerquel
haftet gewesen wären — zeigen würden, dass Schwefelsäure 1—2
milligramme Feuchtigkeit in einem Liter Gas zurücklässt. 187
theilte Dibbits†††) Versuche mit, bei welchen Vorsichtsmaas
gegen das Durchdringen feuchter Luft durch Kautschukverbindung
troffen worden waren und welche zeigten, dass 308 Liter bei g
licher Temperatur durch Schwefelsäure getrockneter Luft nur 7
milligramme Feuchtigkeit an Phosphorpentoxyd abgaben.

Dibbits schlug auch eine Methode vor, um die noch offe
bende Frage zu lösen, wie viel Feuchtigkeit in einem durch Pho
pentoxyd getrockneten Gas zurückbleibt. Er schlug vor, ein G
entwickeln, welches sicher kein Wasser enthält, es durch Was
leiten und dann mit Phosphorpentoxyd zu trocknen. Er empfa

*) Ann. chim. phys. [3. sér.] 12, 225.
**) Ann. chim. phys. [3. sér.] 12, 227.
***) Ann. chim. phys. [3. sér.] 12, 228.
†) Ann. chim. phys. [3. sér.] 15, 152.
††) Diese Zeitschrift 4, 180.
†††) Diese Zeitschrift 15, 160.

Entwicklung trocknen Sauerstoffes durch Erhitzen von geschmolzenem Kaliumchlorat. Ob sich auf diesem Wege völlig trockener Sauerstoff erhalten lässt, muss noch festgestellt werden; die Aufgabe, einen passenden Sauerstoffstrom im Gange zu erhalten, bis einige hundert Liter durch die Absorptionsapparate gegangen sind, würde viel Arbeit machen.

Es ist mir gelungen, eine Methode aufzufinden, welche die Lösung der Frage leicht ermöglicht und uns in den Stand setzt, das absolute Trocknungsvermögen eines jeden Trockenmittels zu bestimmen. Einen langsamen Luftstrom Tage oder Wochen lang zu unterhalten, erfordert täglich nur etwa 5 Minuten Aufmerksamkeit, so dass bei geringer Geschwindigkeit sehr grosse Luftmengen angewandt werden können, und selbst wenn die zurückbleibende Feuchtigkeit nur ein Hundertstel oder ein Tausendstel Milligramm in einem Liter beträgt, so lässt sie sich doch mit dem wünschenswerthen Grad von Genauigkeit bestimmen.

Ich arbeitete diese Methode aus mit der Absicht, sie zunächst auf Phosphorpentoxyd anzuwenden, doch da Mathesius 1884 in dieser Zeitschrift*) einige Angaben über die Anwendung von Schwefelsäure in Trockenröhren machte, so unternahm ich zuerst Studien über die absolute Menge der nach dem Trocknen mit Schwefelsäure in einem Gase verbleibenden Feuchtigkeit.

Die Abhandlung von Mathesius warf eine Vorfrage auf, welche beantwortet werden musste. Er fand, dass mit Schwefelsäure von 1,84 specifischem Gewicht gefüllte Trockenröhren, wenn sie zur Absorption von Wasser benutzt wurden, wie bei der Elementaranalyse, in der Stunde fünf Decimilligramme oder mehr an Gewicht verloren. Diese Angabe muss als auf Schwefelsäure bezüglich aufgefasst werden, von der vorausgesetzt wurde, dass sie rein sei, denn die Angabe, dass unreine Schwefelsäure eine flüchtige Verunreinigung enthielt, würde kaum der Veröffentlichung werth gewesen sein. Um den Gewichtsverlust seiner Trockenröhren herabzumindern, verdünnte Mathesius die Säure etwas, indem er wahrscheinlich voraussetzte, dass der Gewichtsverlust durch Entweichen von Schwefeltrioxyddampf bedingt worden sei.

Es ist schwer zu glauben, dass reine Schwefelsäure an einen Gasstrom Wasser oder Schwefeltrioxyd in solchen Quantitäten abgeben kann, wie es Mathesius beobachtete. Regnault**) bestimmte die Tension des von Schwefelsäure von der Formel $SO_3 + 2\,H_2O$ bei 20° C. abge-

*) Diese Zeitschrift **23**, 345 ff.

) Ann. chim. phys. [3. ser.] **15, 179.

gebenen Wasserdampfes zu 0,15 *mm*, so dass ein Liter absolut troc
Luft beim Durchströmen durch diese Säure bei der erwähnten T
ratur 0,16 *mg* Wasser aufnehmen würde. Er gibt keine Resulta
concentrirtere Säure an; zieht man aber die Resultate für verdü
Säure in Betracht, so ist es schwer zu glauben, dass eine Säure, v
ein halbes Molecül Wasser und ein Molecül des Säuremonohydrate
hält, an absolut trockene Luft bei gewöhnlicher Temperatur ein
zigstel Milligramm Wasser per Liter abgibt.

Was das Verdampfen von Schwefeltrioxyd aus Schwefelsäure
trifft, so leitete Dumas*) zwanzig Liter Luft durch reine Schwefe
und dann in eine Chlorbaryumlösung, welche »une limpidité ab
bewahrte. Wenn der von Mathesius beobachtete Gewichtsv
seinen Grund im Entweichen von Schwefeltrioxyd gehabt hätte, so
Dumas nicht nur einen sichtbaren, sondern sogar einen wägbare
derschlag erhalten haben.

Obgleich wir also nicht daran denken dürfen, dass Schwefelt
sich aus Trockenröhren mit Schwefelsäure unter gewöhnlichen Ve
nissen in Quantitäten von mehreren Decimilligrammen per Stund
flüchtigt, so war es für die Bestimmung der von Schwefelsäure
sorbirt gelassenen absoluten Feuchtigkeitsmenge doch nothwendi
aus Schwefelsäure verdampfende Menge Schwefeltrioxyd genau z
stimmen. Zu diesem Zweck führte ich verschiedene Versuche au
einem derselben benutzte ich ein Winkler'sches Absorptionsroh
eine grosse Waschflasche, beide gefüllt mit reiner Schwefelsäure, v
ich aus einer reinen Säure durch Destillation unter Verwerfun
ersten und letzten Fünftels dargestellt hatte. Ihr specifisches Ge
bei 22° und bei 16,8° C., verglichen mit dem des Wassers bei
war zu 1,8344 und 1,8394 gefunden worden; die Wägungen ware
den luftleeren Raum reducirt worden, bei der Thermometerabl
wurde die Correctur für Verschiebung des Nullpunktes angeb
Ich leitete nun einen Luftstrom durch einen Gasmesser, durc
Waschflasche und das Absorptionsrohr mit reiner Schwefelsäure,
ein leeres, zwei Meter langes, einen Pfropfen Glaswolle enthalt
Rohr und durch ein Absorptionsrohr mit reinem Wasser. Die
der Schwefelsäureschicht in dem Absorptionsrohr betrug etwa 2
die der Wasserschicht in dem anderen etwa 1 *m*. Die Theil
Apparates waren zusammengeschmolzen. Nachdem 6800 Liter Lu
nicht zu raschem Strom durch den Apparat gegangen waren, wurd

*) Ann. chim. phys. [3. sér.] 8, 204.

Schwefelsäure in dem Wasser als Baryumsulfat bestimmt und zu 3,1 *mg* gefunden. In einem zweiten Versuch wurden 7900 Liter Luft bei einer etwas niedrigeren Temperatur durchgesaugt und 2,5 *mg* Schwefelsäure im zweiten Absorptionsrohr gefunden. Ferner wurden einige Versuche angestellt, bei welchen stündlich 2 Liter Luft durch Schwefelsäure und dann durch Chlorbaryumlösung geleitet wurden. Dabei konnte weder ich noch mein Assistent, Dr. Spenzer, bis zum dritten Tag eine Spur eines Niederschlages entdecken.

Wir können daher schliessen, dass nach dem bis jetzt erreichten Grade von Genauigkeit ein Liter Luft beim Durchstreichen durch Schwefelsäure von 1,84 specifischem Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur etwa ein Zweitausendstel bis ein Dreitausendstel Milligramm Schwefeltrioxyd aufnimmt.

Nachdem ich dies festgestellt hatte, war der Weg, die absolute Menge Feuchtigkeit in einem durch Schwefelsäure getrockneten Gase zu bestimmen, klar vorgezeichnet. An einen Liebig'schen Kaliapparat schmolz ich eine sechste Kugel, welche mit den anderen durch ein Capillarrohr von so geringer lichter Weite verbunden war, dass, wenn auf einer Seite ein Vacuum erzeugt wurde, in der Minute 1—2 *cc* Luft hindurchgingen. In diese sechste Kugel brachte ich Schwefelsäure, welche so weit mit Wasser verdünnt war, dass Luft beim Durchstreichen durch dieselbe eine geringe Menge Wasser aufnahm, Die Kugeln des ursprünglichen Apparates wurden mit Schwefelsäure von 1,8381 specifischem Gewicht bei 18° C. (Gewichte und Thermometer corrigirt) gefüllt. Beim Gebrauche wurde in den fünf die starke Säure enthaltenden Kugeln ein theilweises Vacuum hergestellt, während die verdünnte Säure mit Luft von gewöhnlichem Druck in Berührung stand. Die von der verdünnten Säure durch die Capillarröhre nach der concentrirten Säure übertretende Luft wurde also nach Maassgabe des in dem theilweisen Vacuum herrschenden Druckes expandirt. Ehe die Luft in die verdünnte Säure eintrat, wurde sie so gut getrocknet, als dies durch Schwefelsäure überhaupt geschehen kann; aus der verdünnten Säure nahm sie dann Wasser auf, wurde expandirt und das vergrösserte Volum wurde dann wieder so gut getrocknet, als dies mittelst Schwefelsäure möglich ist.

Nehmen wir der Einfachheit halber an, dass die Expansion beim Durchgange durch die Capillarröhre eine zehnfache war, dass 5 Liter Luft in die verdünnte Säure eintraten und dass demnach 50 Liter durch die starke Säure hindurchgingen. Nehmen wir weiter an, dass

Schwefelsäure entweder Gase vollständig trocknet oder dass sie
Hundertstel Milligramm Wasser in einem Liter Gas zurücklässt.

Wenn der ersten Annahme entsprechend Schwefelsäure Gase
ständig zu trocknen vermag, so bringen die in den Apparat eintrete
5 Liter Luft kein Wasser in denselben, in der sechsten, die verdü
Säure enthaltenden Kugel nehmen sie eine kleine Quantität Wasser
dann werden sie beim Hindurchgehen durch das Capillarrohr zu 50 I
expandirt, diese werden von der concentrirten Schwefelsäure völlig
trocknet und es wird kein Wasser aus dem Apparat hinweggef
Die einzige Ursache also, welche eine Gewichtsänderung des Appa
herbeiführen kann, ist das Entweichen von Schwefeltrioxyd, dessen G
annähernd bekannt ist.

Wenn dagegen nach der zweiten Annahme Schwefelsäure in ei
Liter Gas ein Hundertstel Milligramm Wasser zurücklässt, so bri
die fünf Liter Luft ein Zwanzigstel Milligramm Wasser in den App
Aus der verdünnten Säure wird noch etwas Wasser aufgenommen.
fünf Liter werden zu fünfzig Liter expandirt. Nun ist das Troc
eines solchen Gases wie Luft einfach eine Verminderung der Ten
des darin enthaltenen Wasserdampfes. Ein Liter durch Schwefels
getrocknete Luft enthält Wasserdampf von einer bestimmten Ten
einerlei, welches der Druck der Luft sein mag. Wenigstens
Regnault, dass dies bis zu einem Gehalt von 1 Procent richtig

Die fünfzig Liter Luft werden also zehnmal so viel Feuchtig
mitnehmen, als die fünf Liter mitbringen. Lassen wir für den Au
blick das Entweichen von Schwefeltrioxyd ausser Acht, so wird
Apparat neun Zwanzigstel eines Milligrammes Wasser verlieren. W
wir umgekehrt wissen, dass die Expansion eine zehnfache ist, dass
Quantum der eintretenden Luft 5 Liter und der Gewichtsverlust
Milligramm beträgt, so können wir schliessen, dass die in jedem I
Luft verbleibende Menge Wasser 0,01 Milligramm ist.

Bei der Anwendung dieses Principes war es nöthig Fehler a
schliessen, welche durch das Eindringen feuchter Luft in den App
während der langen Dauer eines Versuches hätten entstehen können,
die Wägung des Sechskugelapparates hinreichend genau auszuführen,
eine Gewichtsänderung von einigen Zehnteln eines Milligramms mit Si
heit feststellen zu können. Um die Genauigkeit der Wägung zu
reichen diente als Gegengewicht ein aus demselben Glase hergeste
Apparat von gleicher Grösse, welcher mit derselben Säure gefüllt

und durch welchen derselbe Luftstrom geleitet wurde. Die Apparate wurden mit möglichst dicht aufgeschliffenen Glaskappen versehen, so dass ich die Apparate mehrere Tage lang auf der Wage lassen konnte, ohne dass eine Aenderung ihrer relativen Gewichte zu beobachten war, selbstverständlich nach Anbringung der Correcturen für Temperatur und Barometerstand.

Die beiden genannten Apparate verband ich nun mit einem dritten, welcher die Diffusion von Feuchtigkeit aus dem Vacuum verhinderte, und mit einem vierten, welcher die Luft vor ihrem Eintritt in den ersten und zweiten Apparat trocknete, mittelst sorgfältig aufgeschliffener Glasröhren, deren Verbindungsstellen mit Fett gedichtet wurden, aus welchem alle bei gewöhnlicher Temperatur flüchtigen Antheile entfernt worden waren. So konnte ich den Apparat wochenlang stehen lassen mit der Sicherheit, dass keine feuchte Luft in denselben kommen konnte.

Das Messen des Luftvolumens, welches in den Apparat eintritt, und des expandirten Volumens, welches ihn verlässt, ist leicht. Zu diesem Zwecke wird das dritte Trockenrohr, welches das Zurücktreten von Feuchtigkeit aus dem Vacuum verhindert, und ebenso ein Barometer an ein Rohr angeschmolzen, welches zu einem luftdichten Behälter von 54,1 Liter Capacität führt. Wenn sich alle Trockenröhren an ihrem Platze befinden, wird der Druck in diesem Behälter so herabgemindert, dass durch die letzten fünf Kugeln des Sechskugelapparates in der Stunde ein bis zwei Liter Luft hindurchgehen und dieser Druck wird an dem Barometer abgelesen. Nennen wir ihn a. Am nächsten Tage wird der Druck wieder beobachtet, nennen wir ihn b. Der Druck wird nun wieder vermindert und beobachtet und der Apparat ist dann vorbereitet um wieder einen Tag in Gang gesetzt zu werden.

Wenn wir nun von Aenderungen der Temperatur und des Luftdruckes absehen und uns erinnern, dass die Expansion beim Durchgang durch die enge Capillarröhre so langsam erfolgt, dass keine wahrnehmbare Abkühlung eintritt, so können wir das Volumen der verdünnten Luft leicht berechnen, welche durch die fünf Kugeln des Sechskugelapparates strömt, während der Druck von a auf b steigt. Zu diesem Zwecke setzen wir

w = dem Gewichte der Luft, welche in der Zeiteinheit durch die Capillarröhre strömen würde, wenn auf der einen Seite ein vollkommenes Vacuum, auf der anderen Seite ein Druck von einer Atmosphäre vorhanden wäre.

x = dem Druck in dem Behälter, gemessen durch eine Quecks säule.

h = dem constant angenommenen Barometerstand.

t = der Zeit.

u = dem Gewicht der in dem Behälter bei dem herrschenden ·] vorhandenen Luft.

c = der Capacität des Behälters.

l = dem Gewicht eines Liters Luft bei der Temperatur und Luftdruck, welche während des Versuches herrschen.

V = dem Volumen der verdünnten Luft, welche aus dem App austritt, während der Druck in dem Behälter von a auf b s

Das Gewicht der aus dem Sechskugelapparat in der Zeitei austretenden Luft, wenn der Druck in dem Behälter nicht gleich ist, kann gesetzt werden $= w\, f(x)$. Bei normalem Druck würd Volum sein $\frac{w}{l} f(x)$. Aber unter dem Druck x würde ihr Volum $\frac{h}{x}\frac{w}{l} f(x)$, daher haben wir $dV = \frac{h}{x}\frac{w}{l} f(x)\, dt$.

Auch ist klar, dass $\frac{x}{h} = \frac{u}{c\,l}$, also $du = \frac{c\,l}{h}\, dx$.

Ebenso leuchtet ein, dass $du = w\, f(x)\, dt$.

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt $dt = \frac{c}{h} \frac{l}{w\, f(x)}\, dx$. S wir diesen Werth in den Ausdruck für dV ein, so erhalten

$$dV = c\,\frac{dx}{x}, \text{ also}$$

$$V = c\int_a^b \frac{dx}{x} = c \log. \frac{b}{a}.$$

Dies ist das Volum der verdünnten Luft, welche die enge Ca röhre durchströmt, während der Druck in dem Behälter von a steigt. Das Volumen derselben Luft beim Durchströmen durch die dünnte Säure wird in entsprechender Weise gefunden. Bis jetzt ich die drei folgenden Versuche gemacht:

Luft, welche in den Apparat eintritt, = n Liter	27 *l*	23 *l*	58 *l*
Mittlere Temperatur = t	16° C.	15° C.	17°
Luft, welche aus dem Apparate austritt	286 *l*	228 *l*	757

Differenz zwischen dem Volum der eintretenden und austretenden Luft .	259 *l*	205 *l*	699 *l*
Liter per Stunde	1,6	1,4	1,2
Specifisches Gewicht der verdünnten Säure	1,707	1,707	1,566
Tension des Wasserdampfes dieser Säure bei der betreffenden Temperatur .	0,48 *mm*	0,43 *mm*	1,85 *mm*
Milligramme Wasser, welche bei der Temperatur t von n Litern Luft aufgenommen werden, berechnet .	13 *mg*	10 *mg*	106 *mg*
Specifisches Gewicht der starken Säure bei $\frac{18^0}{4^0}$	1,8381	1,8381	1,8388
Verlust in Decimilligrammen . . .	$5^1/_2$	$4^1/_2$	18.

Die Versuche 1 und 2 waren Abtheilungen desselben Versuches, welcher unterbrochen wurde, um zu sehen, ob der Gewichtsverlust proportional ist der Differenz zwischen dem Volum der eintretenden und austretenden Luft. Bei den drei Versuchen traten 1163 Liter mehr aus dem Apparat aus als ein. Die Summe der Gewichtsverluste beträgt 2,8 Milligramm. Die Menge des entwichenen Schwefeltrioxydes kann zu 0,4 Milligrammen berechnet werden. Der Rest von 2,4 Milligrammen ist das Gewicht des Wasserdampfes, welcher durch die 1163 Liter Luft aus dem Apparat hinweggeführt wurde. Die abgezogene Grösse ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da die in dem Versuch über die Verflüchtigung von Schwefeltrioxyd angewandte Luft nicht von organischen Substanzen gereinigt war und in Folge dessen Reduction zu Schwefeldioxyd und Wiederoxydation dieser Verbindung zu Schwefelsäure stattgefunden haben kann. Aber mit der bis jetzt erreichten Genauigkeit der Bestimmung beträgt die Menge Wasser, welche starke Schwefelsäure aus einem langsamen Luftstrome nicht hinwegzunehmen vermag, den vierhundertundfünfzigsten oder fünfhundertsten Theil eines Milligramms auf ein Liter Luft.

Dibbits*) zeigte, dass 308 Liter mittelst Schwefelsäure getrockneter Luft an Phosphorpentoxyd 0,7 Milligramme Wasser abgaben. Es ist eigenthümlich, dass dies genau die Menge Wasser ist, welche nach meinen Versuchen mittelst Schwefelsäure aus diesem Luftvolumen nicht

*) Diese Zeitschrift 15. 160.

entfernt werden kann. Die auffallende Uebereinstimmung mag ri
sein, aber dies ist noch nicht über allen Zweifel erhaben. Ich
meine Versuche über die Verdampfung des Schwefeltrioxydes aus Schw
säure mit gereinigter Luft wiederholen zu können, ebenso meine Ver
über die beim Trocknen mit Schwefelsäure in der Luft noch hi
bleibende Feuchtigkeit mit einem Trockenapparate, welcher ein gena
Wägen gestattet als ein Liebig'scher Kaliapparat.

749 Republic Street, Cleveland Ohio, U. S. A., 25. Mai 18

Eine neue Methode zur Bestimmung der Thonerde.

Von

Dr. K. J. Bayer.

In der Praxis ist es von unverkennbarem Werthe, analytische
stimmungsmethoden zu besitzen, durch die man auf einfache und r
Weise zu möglichst genauer Kenntniss der Mengenverhältnisse d
untersuchenden Substanzen gelangen kann.

Hierzu eignen sich nun die Titrationsmethoden ganz besonder
dürfte daher nicht uninteressant sein, wenn ich mir erlaube, im N
stehenden eine maassanalytische Methode zur Bestimmung der Tho
zu allgemeiner Kenntniss zu bringen.

Dieselbe beruht auf folgenden Principien:

Nimmt man eine bestimmte Menge Alaunlösung und fügt No
natronlauge hinzu, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich w
vollständig gelöst hat, so erhält man eine alkalische Thonerdel
neben den Sulfaten von Natron und Kali. Versetzt man diese mit
Lackmustinctur und titrirt genau mit Normalschwefelsäure bis zur
beginnenden Röthung (was trotz der sich ausscheidenden Thonerd
einiger Vorsicht sehr genau geschehen kann), so benöthigt man h
eine Anzahl von Cubikcentimetern Schwefelsäure, die weit geringer is
die oben verwendete Menge Normalnatronlauge, nach folgender Gleich

$$Al_2O_3, 3\,SO_3 + 6\,NaO + y\,NaO = Al_2O_3, 3\,NaO + 3\,(NaO, SO_3) + y$$

Durch Titration werden hier nur die an die Thonerde gebundenen 3
und die überschüssig zugesetzten y NaO angezeigt.

Die Differenz zwischen der bei der Titration gebrauchten No
schwefelsäure und der ursprünglich zugesetzten Normalnatronlauge
die Menge Normalnatronlauge an, welche der zur vollständigen

tralisirung der vorhandenen Thonerde erforderlichen Menge Schwefelsäure entspricht.

Wenn man andererseits zu einer mit einer bestimmten Menge überschüssiger Normalnatronlauge versetzten Alaunlösung Tropäolin als Indicator gibt und so viel Normalschwefelsäure hinzufügt, bis sich die anfangs ausgeschiedene Thonerde wieder gelöst hat, d. h. die rein citronengelbe Färbung des Tropäolins in Orange überzugehen beginnt, so werden hierzu g e n a u die der ursprünglich angewendeten Normalnatronlauge entsprechenden Cubikcentimeter Normalschwefelsäure verbraucht.

Es ergibt sich hieraus die Bestimmung der Thonerde von selbst. Um nun die Methode auf ihre Richtigkeit zu prüfen, löste ich 5,7214 *g* Alaun in 250 *cc* Wasser; 100 *cc* hiervon übersättigte ich mit einer beliebigen Natronlauge bis eben zu vollständiger Lösung und brachte abermals auf 250 *cc*. Von dieser alkalischen Lösung verwendete ich einmal 100 *cc* zur Titration vermittelst Lackmus als Indicator, ein andermal 100 *cc* zur Titration vermittelst Tropäolins als Indicator. Die Differenz beider betrug 5,55 *cc* Normalschwefelsäure, entsprechend 0,09507 *g* Al_2O_3 oder 10,39 % Al_2O_3 in dem verwendeten Alaun. Andere Versuche, in derselben Weise ausgeführt, ergaben 10,48 % und 10,60 % Al_2O_3, gewichtsanalytisch wurden 10,51 % erhalten.

In allen ähnlichen Fällen, d. h. wo saure Lösungen der Thonerde vorliegen, ist in der Weise zu verfahren, dass man ein bestimmtes Quantum solcher Lösungen mit Natronlauge übersättigt, auf ein bestimmtes Volumen bringt und sodann einestheils vermittelst Lackmus, anderntheils vermittelst Tropäolins als Indicator titrirt. Die Differenz beider Titrationen gibt die der Thonerde entsprechende Menge Schwefelsäure an.

Die Reaction vermittelst Tropäolins ist namentlich gut erkennbar, wenn man in Porzellanschalen titrirt; dabei trachtet man, nicht mehr als 40—50 *cc* Flüssigkeit zu haben und versetzt diese mit $^1/_2$ *cc* einer schwachen Auflösung des Tropäolins in Wasser (1 : 1000). Für Ungeübte ist es dabei vortheilhaft zum Vergleich 40—50 *cc* Wasser in einer Porzellanschale mit $^1/_2$ *cc* obiger Tropäolinlösung anzufärben und sich nach dieser Lösung zu richten.

Auch ist es bei dieser Titration erforderlich, zuletzt einen Ueberschuss an Normalschwefelsäure hinzuzufügen, den man schliesslich mit

Normalnatronlauge zurücktitrirt. Erwärmung der Lösungen soll h thunlichst vermieden werden.

Lösungen, die Blei, Cadmium, Zink, Zinn, Antimon und a Schwermetalle enthalten, deren Oxyde in Natron löslich sind, m erst davon befreit werden, ehe man auf Thonerde titriren kann. Scl sich bei Zusatz der Natronlauge noch andere Basen ab, so würden Lösungen am besten wohl erst zu filtriren und die Niederschläg auszuwaschen sein. Dann erst bringt man auf ein bestimmtes Vo und titrirt. Da phosphorsaure Thonerde in Natronlauge leicht l ist, so dürfte sich in dieser die Thonerde direct ohne vorherig scheidung der Phosphorsäure bestimmen lassen, doch habe ich bis hierüber noch keine Versuche angestellt.

Sind alkalische Thonerdelösungen zu untersuchen, so verfährt dabei ebenfalls wie oben angegeben. Die fast stets in solchen Lös vorhandene Kieselsäure beeinflusst die Resultate in keiner Weis das damit verbundene Natron sowohl durch Lackmus als auch Tropäolin als Indicator gleichmässig angezeigt wird.

Bereits seit längerer Zeit wird hier diese Methode praktisch geübt, wobei ich nicht unterliess, mich zeitweise von der Richt der Resultate durch gewichtsanalytische Bestimmungen zu überze

In fabrikmässig dargestellten Aluminatlaugen wurden frühe Thonerdebestimmungen gewichtsanalytisch so ausgeführt, dass di Salzsäure angesäuerte Lösung kochend mit Ammoniak in geringem U schuss gefällt und die durch mit Decantation verbundene Filtration gewaschene Thonerde geglüht und gewogen wurde. Für die m technischen Zwecke ist diese Methode hinreichend genau.

Den so erhaltenen Resultaten gegenüber gab jedoch meine Me stets zu niedere Werthe, da ja die Lösungen, wie sie im fabrikmä Betriebe erhalten werden, ausser Thonerde noch Chromsäure, Var säure, Kieselsäure und namentlich Schwefelsäure enthalten, die sä lich durch Ammoniak mit der Thonerde mitgefällt werden. Die in hältnissmässig nur geringer Menge vorhandene Chromsäure geht ständig als solche in den Niederschlag; ebenso vollständig die K säure; Vanadinsäure nur zum kleinern Theile, die Schwefelsäure j in verhältnissmässig nicht unbedeutender Menge. Diese letztere sich auch durch das heftigste Glühen selbst über der Wasserstofffl nicht vollständig entfernen. Sie kann nur eliminirt werden, wenn erste Ammoniakniederschlag nach dem Auswaschen abermals in

säure aufgelöst und nach Hinzufügung von viel Salmiak die Thonerde nochmals wie oben angegeben gefällt wird, oder besser durch vollständiges Entfernen aus der ursprünglichen Lösung mittelst Chlorbaryums.

Um mir über das Verhalten der Chromsäure und Vanadinsäure zur Thonerde einige Klarheit zu verschaffen, stellte ich folgenden qualitativen Versuch an.

Etwa 50 *cc* Aluminatlösung wurden in zwei Theile getheilt; der eine Theil mit wenig Natronlauge und etwas Schwefelammonium versetzt und in gelinder Wärme digerirt. Es schied sich dabei nach kurzer Zeit das Chrom als Cr_2O_3, 3 HO aus. Die hiervon abfiltrirte Lösung liess sodann auf Zusatz von Salzsäure Schwefelvanad fallen (das ich später in einer grösseren Probe mit allen seinen Reactionen als solches erkannte).

Der andere Theil wurde mit Salzsäure übersättigt, mit viel Salmiak versetzt, gekocht und Ammoniak hinzugefügt bis die Flüssigkeit danach roch. Nach dem Abfiltriren wurde die Flüssigkeit mit Schwefelammonium versetzt und in gelinder Wärme digerirt; auch nach 24 stündigem Stehen schied sich keine Spur von Chromoxyd ab, auch dann nicht, als ich zuletzt stärker erhitzte. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure bildete sich auch hier der braune Niederschlag von Schwefelvanad.

Der durch Ammon entstandene Niederschlag wurde bis zum vollständigen Verschwinden der Chlorreaction ausgewaschen und in Natronlauge gelöst. Diese Lösung schied auf Zusatz von Schwefelammonium in gelinder Wärme nach kurzer Zeit das Chrom als Chromoxyd aus. Auch hier bildete sich nach dem Filtriren beim Uebersättigen mit Salzsäure eine geringe Ausscheidung von Schwefelvanad.

Quantitative Versuche hierüber anzustellen hielt ich in diesem Falle für überflüssig, da ja die Mengen der mitgefällten Beimengungen theilweise von dem respectiven Gehalte der Lösungen an denselben abhängig sind.

Aus dem eben Mitgetheilten geht jedoch zur Genüge die Richtigkeit oben aufgestellter Behauptung hervor.

Nach Entfernung all der fremden Bestandtheile der Aluminatlösungen erhielt ich so vollkommene Uebereinstimmung zwischen der gewichts- und maassanalytischen Bestimmungsmethode der Thonerde, wie dies überhaupt nur irgend erwartet werden konnte.

Zu diesem Zwecke wurden 4 *cc* einer Aluminatlösung erst mit Wasser verdünnt, mit ein wenig Natronlauge und dann zur Abscheidung

des Chroms mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt. kurzer Digestion schied sich Chromoxyd ohne jede Beimengu Thonerde aus. Die hierauf mit Salzsäure angesäuerte Lösung erwärmt, vom ausgeschiedenen Schwefelvanad abfiltrirt, mit ein reichenden Menge Salmiaklösung versetzt und sodann mit Am kochend die Thonerde niedergeschlagen.

Die durch Decantation und Filtration bis zum vollständige schwinden der Chlorreaction ausgewaschene Thonerde enthielt n ganze Kieselsäure und betrug geglüht und gewogen 0,2077 *g* 10 *cc* berechnet entspricht dies 0,5192 *g*. Bei der Titration erg selbe Probe in 10 *cc* 0,5139 *g*.

Die gewogene Thonerde gab nach dem Auflösen derselben i centrirter Salzsäure noch deutliche Schwefelsäurereaction, trot heftigen Glühens und hinterliess einen sehr geringen, die Kies enthaltenden Rückstand.

Die mit der Thonerde niederfallende, in den Laugen ent Kieselsäure habe ich zu öfteren Malen bestimmt und zu 1,10 1,25 % von der vorhandenen Thonerde gefunden.

Weitere Erfahrungen in dieser Richtung stehen in Kürze und wird es mich sehr interessiren auch die anderer Analytiker h kennen zu lernen.

St. Petersburg, den 20. April 1885.

Ueber die Verwendbarkeit des bromsauren Natrons in d Maassanalyse.

Von

Dr. Kratschmer.

Durch die Einwirkung überschüssigen Broms auf heisse Natr erhält man bei geeigneter Concentration der sich abkühlenden stark glänzende Krystalle in Tetraëdern und deren Combinatione

Diese Krystalle enthalten kein Krystallwasser und besteh bromsaurem Natron ($Br\,O_3\,Na$). (Rammelsberg).

Sie sind leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser von et Spuren von Chlor, welches das zu ihrer Darstellung verwendete oder Natronhydrat enthielt, vollständig zu befreien und lassen si feinem Pulver zerrieben, ohne Zersetzung bei Temperaturen mindestens 180° trocknen.

Dieses Salz macht bei Gegenwart einer Mineralsäure aus Jodkalium — vorausgesetzt, dass letzteres in genügender Menge in Lösung ist — genau die seinem Sauerstoffgehalte äquivalente Menge Jod frei, wie die beifolgenden Beleganalysen zeigen, deren Berechnung die in der sechsten Auflage der quantitativen Analyse von R. Fresenius angegebenen Aequivalentzahlen zu Grunde gelegt sind.

Wie besondere Versuche lehrten, liefert der Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure in verdünntem Zustande gleiche Resultate; bei den Beleganalysen kam nur verdünnte Salzsäure in Verwendung.

Demnach ist das bromsaure Natron geeignet, das Jod in Substanz in der Maassanalyse zu ersetzen.

Für farbenempfindliche Augen dürfte der Zusatz von Stärkekleister zur Wahrnehmung der Endreaction entbehrlich erscheinen.

I. 0,303 *g* Jod erforderten 39,1 *cc* einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron.

a) 0,061 *g* bromsaures Natron wurden zu einer überschüssigen angesäuerten Jodkaliumlösung gesetzt. Die in Freiheit gesetzte Jodmenge erforderte 39,6 *cc* unterschwefligsaures Natron. Daraus berechnet sich 0,3068 *g* Jod; aus dem Sauerstoffgehalte des angewandten $Br\,\Theta_3\,Na$ dagegen 0,3074 *g*.

b) Angewandt 0,062 *g* $Br\,\Theta_3\,Na$. Die dadurch ausgeschiedene Jodmenge verbrauchte 40,2 *cc* unterschwefligsaures Natron entsprechend 0,3115 *g* J. Aus dem Sauerstoffgehalt des $Br\,\Theta_3\,Na$ berechnet sich 0,3125 *g* J.

II. Von einer Lösung unterschwefligsauren Natrons erforderten:

0,2933 *g* Jod 37,6 *cc*
0,1580 *g* Jod 20,3 *cc*
0,1880 *g* Jod 24,2 *cc*.

Im Mittel entspricht also 1 *cc* 7,7830 *mg* Jod.

Angewandt 0,070 *g* $Br\,\Theta_3\,Na$. Die dadurch ausgeschiedene Jodmenge verbrauchte 45,4 *cc* unterschwefligsaures Natron, entsprechend 0,3533 *g* J. Aus dem Sauerstoffgehalt des $Br\,\Theta_3\,Na$ berechnet sich 0,3528 *g* J.

III. Von einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron erforderten

0,1688 *g* Jod 21,7 *cc*
0,7433 *g* Jod 96,0 *cc*.

Im Mittel entspricht also 1 *cc* 7,7600 *mg* Jod.

a) Angewandt 0,191 *g* Br Θ_3 Na. Die dadurch ausgeschi Jodmenge verbrauchte 124,2 *cc* unterschwefligsaures N entsprechend 0,9637 *g* J. Aus dem Sauerstoffgehal Br Θ_3 Na berechnet sich 0,9628 *g* J.

b) Angewandt 0,2207 *g* Br Θ_3 Na. Die dadurch frei gen Jodmenge verbrauchte 143,5 *cc* unterschwefligsaures N entsprechend 1,1136 *g* J. Aus dem Sauerstoffgehal Br Θ_3 Na berechnet sich 1,1124 *g* J.

c) Angewandt 0,040 *g* Br Θ_3 Na. Die dadurch frei gen Jodmenge verbrauchte 25,7 *cc* unterschwefligsaures N entsprechend 0,1994 *g* J. Aus dem Sauerstoffgehalt Br Θ_3 Na berechnet sich 0,2016 *g* J.

IV. Von einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron erfor 0,7633 *g* Jod 150 *cc*.

Angewandt 0,207 *g* Br Θ_3 Na. Die dadurch frei gen Jodmenge verbrauchte 205,5 *cc* unterschwefligsaures Natron sprechend 1,0455 *g* J. Aus dem Sauerstoffgehalte des Br berechnet sich 1,0434 *g* J.

V. Von einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron erforder

0,061 *g* Jod 43,2 *cc*
0,112 *g* Jod 80,0 *cc*.

Im Mittel entspricht also 1 *cc* 1,404 *mg* Jod.

Angewandt 0,035 *g* Br Θ_3 Na. Die dadurch frei gen Jodmenge verbrauchte 125 *cc* unterschwefligsaures Natron. sprechend 0,1755 *g* J. Aus dem Sauerstoffgehalt des Br berechnet sich 0,1764 *g* J.

Trennung des Zinks vom Cadmium durch Elektrolyse.

Von

S. Eliasberg.

Die Trennung dieser Metalle nach den Methoden der Gew analyse zählt bekanntlich nicht zu den leichten Aufgaben der analyti Chemie. Es ist hier auch der in der letzten Zeit in der Analys so viel Erfolg angewandte elektrolytische Weg eingeschlagen w Eine gleichfalls elektrolytische Trennung der beiden Metalle ist 1880 von A. Iver*) publicirt worden und möchte ich dieselbe zu

*) Bull. soc. chim. de Paris **34**, 18; diese Zeitschrift **20**, 417.

etwas näher besprechen. Iver's Angaben lauten wie folgt: »Die Lösung der essigsauren oder schwefelsauren Metalle wird mit 2—3 *g* Natriumacetat und einigen Tropfen Essigsäure versetzt und alsdann nach dem Erwärmen mittelst zweier Daniell'scher Elemente elektrolysirt.« Auf Veranlassung des Herrn Professor Classen habe ich diese Methode geprüft und gefunden, dass die Elektrolyse während der ganzen Dauer in der Wärme vor sich gehen muss, da aus der sonst erkalteten Lösung das Cadmium nicht vollständig ausfällt. Ferner ist die Angabe der Stromstärke durch zwei Daniell'sche Elemente keine genügend präcise, denn gleichviel Elemente derselben Art haben nicht immer gleiche Stromstärken und differiren dieselben je nach der Stärke der Säuren und dem mehr oder weniger sorgfältigen Amalgamiren der Zinkelektroden, der Leitungsfähigkeit der Kohle u. s. w.

Es ist mir häufig vorgekommen, dass zwei Bunsen'sche Elemente zwischen 10—20 *cc* Knallgas pro Minute entwickelten, je nachdem sie mehr oder weniger sorgfältig zubereitet waren. Dieser Punkt ist besonders hervorgehoben, weil es mir thatsächlich nicht gelungen ist, mit zwei Daniell'schen Elementen, die 0,2 *cc* Knallgas pro Minute entwickelten, brauchbare Resultate zu erzielen, der Strom erwies sich als zu schwach alles Cadmium niederzuschlagen. Es musste zuerst die Stromstärke gesucht werden, bei der alles Cadmium, nicht aber das Zink, ausfällt. Als geeignetste Stromstärke hat sich eine solche erwiesen, die 0,5—0,6 *cc* Knallgas pro Minute entwickelt. Dieselbe wurde durch zwei Bunsen'sche Elemente und Einschaltung eines Widerstandes*) hergestellt.

Man kann natürlich auch in anderer Weise zum selben Ziele kommen und ist nicht mehr an ein bestimmtes Element gebunden. Ueber den Verdünnungsgrad der Lösung ist in der Angabe nichts gesagt. Meiner Erfahrung nach darf die Schale nicht mehr als 90 *cc* Flüssigkeit enthalten. Unter diesen Umständen erzielt man nach einer sechsstündigen Dauer (nicht 3—4 Stunden nach der Angabe) meistens gute Resultate. Zuweilen jedoch passirt es, dass sich Zinkoxyd am Flüssigkeitsrand in der Schale ausscheidet und ist die Analyse dann verloren. Es mögen hier noch die Resultate einiger Versuche Platz finden:

---

*) Eine geeignete Construction der Rheostate ist von Classen und Ludwig in Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 1107 angegeben worden.

Angewandt		Berechnet	Gefunden
ZnO	CdO	Cd	Cd
g	g	g	g
0,1416	0,2070	0,1811	0,1814
0,1593	0,2171	0,1889	0,1890
0,1318	0,2147	0,1878	0,1865
0,2038	0,2577	0,2255	0,2267
0,1931	0,2431	0,2127	0,2130
0,2344	0,2374	0,2077	0,2082
0,2152	0,2094	0,1832	0,1822.

Bei der von mir ermittelten Trennung der beiden Metalle w deren lösliche oxalsaure Doppelsalze verwendet. Die genannten D salze wurden bereits vielfach von Classen*) sowohl für elektroly Bestimmungen als auch Trennungen angewandt. Es lag also die muthung nahe, dass sie auch in diesem Falle sich eignen dürfte mussten blos die Menge der zuzusetzenden Alkalioxalate, die gee Stromstärke und die Temperatur ermittelt werden. Die Ergebniss Untersuchung sind folgende:

Die Metalloxyde wurden in Salzsäure gelöst, zur Trockne dampft, mit 8—10 *g* Kaliumoxalat und 2—3 *g* Ammoniumoxala setzt, auf etwa 100 *cc* verdünnt, fast bis zum Sieden erhitzt un Elektrolyse, unter fortwährendem Erwärmen,**) aber nicht bis Sieden, unterworfen. Die Flüssigkeit verdampft dabei sehr weni sich der Dampf meist am Deckglase condensirt und herunterl Hat sich aber ein zu starkes Verdampfen bemerkbar gemacht, so mit Wasser nachgefüllt werden. Die ermittelte Stromstärke b 0,01—0,015 Ampère, bei welcher 0,1—0,15 *cc* Knallgas pro M entwickelt werden. Nach 6 — 7 Stunden***) ist die Trennung zogen. Das Cadmium scheidet sich zum grösseren Theil mit g Oberfläche zum Theil aber auch krystallinisch aus.

Die Resultate sind aus den folgenden Beleganalysen zu ersel

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **14**, 1622 und **17**, 2467. — Diese Zeitschrift **21**, 255; **22**, 417; **24**, 243.

**) Das Erwärmen geht am besten durch einen Maste'schen Bren einer Entfernung von etwa 25 *cm* von der Schale, wobei die Flamme die dung sehr wenig überragen darf. Dasselbe gilt auch für die Iver'sche Tre

***) Bei mehr als 0,15 *g* Metall ist mehr Zeit erforderlich und desh diese Menge als Grenze zu empfehlen.

Nr. des Versuches	Angewandt $ZnO = Zn$ g	g	Gefunden Zn g	Angewandt $CdO = Cd$ g	g	Gefunden Cd g
1)	0,2205			0,1912 =	0,1672	0,1676
2)	0,1375			0,2434 =	0,2129	0,2127
3)	0,1905			0,2508 =	0,2194	0,2207
4)	0,2014			0,2190 =	0,1916	0,1916
5)	0,2048			0,2481 =	0,2170	0,2175
6)	0,1695			0,2296 =	0,2008	0,2013
7)	0,1247			0,1419 =	0,1241	0,1240
8)	0,0995			0,1203 =	0,1052	0,1052
9)	0,1263			0,1432 =	0,1252	0,1257
10)	0,1469			0,1136 =	0,0993	0,0989
11)	0,0841			0,1248 =	0,1091	0,1092
12)	0,1026 =	0,0847	0,0843	0,1169 =	0,1022	0,1016
13)	0,1923 =	0,1543	0,1543	0,1354 =	0,1184	0,1188
14)	0,1983			0,1401 =	0,1225	0,1225.

Wie aus den Versuchen zu ersehen, sind dieselben bald bei annähernd gleichen Mengen, bald beim Vorherrschen des einen oder des andern Metalls angestellt. Beim Versuch 11 wurde das Cadmium zur Controle oxydirt und als Oxyd gewogen, wobei sich 0,1140 *g* ergaben, bei den Versuchen 12 und 13 wurde zum selben Zwecke das Zink in der abgegossenen Lösung bestimmt.

Chemisches Laboratorium für unorganische Chemie der kgl. techn. Hochschule Aachen, 20. Juni 1885.

Essigsaures Uranoxyd, ein Reagens auf Albuminstoffe.

Von

N. Kowalewsky in Kasan.

Essigsaures Uranoxyd, oder richtiger essigsaures Uranyl, war bis jetzt als Reagens auf Phosphorsäure bekannt.

Ich habe gefunden, dass das essigsaure Uranyl ausserdem als Reagens auf gelöste Albuminsubstanzen dienen kann, indem es mit denselben bei gewöhnlicher Temperatur eine, bei gewissen Umständen als Niederschlag ausfallende Verbindung bildet.

Man ersieht das aus folgenden, beispielsweise anzuführenden Beobachtungen.

Bereitet man sich eine (dem Volum nach) 10 procentige Lös Hundeblutserums in destillirtem Wasser und versetzt man 5 cc mit 0,3 *cc* einer wässrigen Lösung von essigsaurem Uranyl, we 100 *cc* 1,62 *g* trockner Substanz enthält, so bekommt man eine lichen Niederschlag, dessen Filtrat farblos ist und keine Reaction auf Albumin, noch auf freies Uranylsalz anzeigt.

Der Mangel eines Niederschlags, respective einer Trübung, Probe des Filtrats mit Trichloressigsäure oder mit Essigsäure und cyankalium, die Abwesenheit einer violetten Färbung bei der Pr Aetznatron und Spuren von schwefelsaurem Kupferoxyd genüger um zu zeigen, dass das Filtrat vollkommen albuminfrei ist. A seits überzeugt uns das Fehlen eines braunen Niederschlags oder stens einer bräunlichen Färbung des Filtrats bei Prüfung dessell Ferrocyankalium, dass das Filtrat auch kein freies Uranylsalz

Es genügt aber einen gewissen Ueberschuss von essigsaurem bei der Reaction zu nehmen, so z. B. statt 0,3 *cc* 0,4 *cc* unser gens zu den 5 *cc* Serumlösung hinzuzufügen, um eine braune Färb Filtrats bei der Probe desselben mit Ferrocyankalium zu bekom als Beweis, dass im Filtrat ein freies Uranylsalz vorhanden ist.

Oder es genügt umgekehrt eine etwas kleinere Quantität vo saurem Uranyl bei der Reaction anzuwenden, so z. B. anstatt 0,2 *cc* davon zu den 5 *cc* der Serumlösung hinzuzufügen, um ei bung des Filtrats bei der Probe mit Trichloressigsäure oder mi säure und Ferrocyankalium zu bekommen, als Hinweis auf die wart des nicht gefällten Albumins. Analoge Erscheinungen bemer bei Behandlung einer 10 procentigen wässrigen Lösung des Eiere mit essigsaurem Uranyl.

Was den Niederschlag anbelangt, den wir bei der Einwirk essigsauren Uranyls auf Serum- oder Eieralbumin bekommen, so wir, dass derselbe, gut ausgewaschen und auf Platinblech geglü Geruch nach verbranntem Horn entwickelt, was bekanntlich a Gehalt an einer stickstoffhaltigen organischen Substanz (in diese Albumin) hinweist, und auf dem Platinblech eine dunkel-olivengrün (Uranoxydoxydul $Ur_3 O_8$) hinterlässt. Was den Gehalt des Niede an Asche betrifft, so kann ich einige Daten vorlegen, die ich bei giren mit einem geringen Ueberschuss von essigsaurem Uranyl a eiweisslösungen gefunden habe. Es wurden für die Reaction j verwendet: 10 *cc* einer 10 procentigen Eiweisslösung, deren Eiweis

nach der Methode der Fällung mit Alkohol bestimmt wurde, und 1 *cc* einer wässrigen Lösung von essigsaurem Uranyl, deren Salzgehalt durch Verdunsten auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 100° C. festgestellt wurde. Man findet die genannten Daten in folgender Tabelle.

No. des Versuchs.	Menge des durch Alkohol gefällten Eiweisses.	Aschenmenge im Alkohol-Niederschlag.	Gehalt an essigsaurem Uranyl in 1 *cc* Lösung.	Menge des Uranyleiweisses.	Aschenmenge im Uranyleiweiss.	Aschenmenge.
	g	*g*	*g*	*g*	*g*	%
1	0,1112	0,0019	0,0240	0,1462	0,0181	12,3
2	0,1192	0,0014	0,0289	0,1562	0,0190	12,09
3	0,1192	0,0014	0,0268	0,1416	0,0180	12,7
4	0,1200	0,0015	0,0268	0,1375	0,0183	13,3
5	0,1200	0,0015	0,0268	0,1336	0,0180	13,4

Ich will jetzt über einige Eigenschaften des Uranyleiweisses berichten.

1. Der Niederschlag, welcher bei der Einwirkung des essigsauren Uranyls auf Eiereiweisslösung entsteht, ist etwas in Wasser löslich. Wäscht man ihn längere Zeit auf dem Filter mit destillirtem Wasser aus, so bekommt das Filtrat eine schwach alkalische Reaction und bekundet den Gehalt an einer Uranyl enthaltenden Eiweissverbindung. Diese Verbindung behält ihre Eiweisseigenschaften, so viel wir das aus dem Verhalten zu den gewöhnlichen Eiweissreagentien (starkem Alkohol, Trichloressigsäure) schliessen können. Was aber das Uranyl dieser Verbindung betrifft, so wird dasselbe mit Ferrocyankalium, aber nur beim Ansäuern der Lösung mit Essigsäure, entdeckt (unter Zerlegung der Eiweissverbindung).

Die Löslichkeit des Uranyleiweisses in Wasser kann ja vielleicht die auf den ersten Blick so sonderbare Thatsache erklären, dass bei (zur völligen Ausfällung des Eiweisses) ungenügender Quantität des essigsauren Uranyls, das Filtrat ausser dem nicht gefällten Eiweiss (was zu erwarten stand) noch die Anwesenheit einer Uranylverbindung anzeigt. Diese fragliche Uranylverbindung kann kein essigsaures Salz sein (die Probe mit Ferrocyankalium gibt keine Reaction), sondern ist wahrscheinlich eine Eiweissverbindung, da die Probe mit Ferrocyankalium und Essigsäure einen braunen Niederschlag gibt.

Angesichts solcher Thatsachen muss man, um eine vollständige
lung und ein vollständiges Sammeln des Niederschlages auf dem
zu erlangen, einen gewissen Ueberschuss des Reagens anwenden, d
essigsaure Uranyl die Lösung des Niederschlages in Wasser verhi
Es ist auch räthlich, zum definitiven Auswaschen des Niedersch
nicht Wasser, sondern Spiritus anzuwenden.

2. Der Niederschlag, welcher bei der Einwirkung des essigs
Uranyls auf Eiereiweisslösung entsteht, löst sich leicht in vielen Sä
aber wahrscheinlich unter Zersetzung.

So habe ich eine rasche und völlige Lösung des genannten Ni
schlages in 2 procentiger Essigsäure beobachtet, eine Reaction, w
zur Unterscheidung und Trennung der Uranylverbindung von phos
saurem Uranyl dienen kann. Die Lösung in Essigsäure gibt beim
tralisiren einen Eiweissniederschlag und zeigt eine Uranylreactio
Zusatz von Ferrocyankalium.

Ausserdem habe ich die Löslichkeit des Niederschlages in fo
den verdünnten Säuren beobachtet: Schwefelsäure (1 procentig), C
wasserstoffsäure (2 procentig), Salpetersäure, Ameisensäure, Milchs
Weinsäure, Citronensäure.

Ein interessantes Verhalten bietet die Salpetersäure dar. In
dünntem Zustande löst dieselbe, wie gesagt, den Uranyleiweissni
schlag klar und vollkommen; sobald man aber zu dieser Lösung
centrirte Salpetersäure hinzufügt, so ruft dieselbe einen neuen Ni
schlag oder eine Trübung hervor, welche die bekannte charakteris
Reaction auf Albuminstoffe darstellt. Kohlensäure, Borsäure, ars
Säure, Pikrinsäure, Salicylsäure vermögen das Uranyleiweiss nic
lösen.

3. Der Uranyleiweissniederschlag wird von den Aetzalkalien
den kohlensauren Alkalien, aber unter Zersetzung, gelöst, was
die dabei neu gebildeten Niederschläge oder Trübungen von Ura
der Alkalien bekundet wird.

Nachdem ich auf einige Eigenschaften des Uranyleiweisses aufm
sam gemacht habe, will ich nun der Empfindlichkeit unserer Rea
einige Worte widmen. Zur Charakteristik derselben kann ich au
Thatsache hinweisen, dass ich mit essigsaurem Uranyl noch ganz
liche Flöckchen beobachten konnte, wenn ich für die Reaction
Eiereiweisslösung benutzte, welche 0,019 % Eiweiss enthielt. Die

action war schärfer, als mit Essigsäure und Ferrocyankalium, und noch prägnanter, als die Farbenreaction bei der Probe mit Aetznatron und Spuren von Kupferoxydsalz.

Von den bekannten Eiweissreactionen wird diejenige mit essigsaurem Uranyl in Bezug auf die Empfindlichkeit nur von Trichloressigsäure übertroffen, welche nach den Untersuchungen von Dr. Grosssstern und Prof. Fudakowsky*) in Warschau, die ich bestätigen kann, den ersten Platz in der Reihe der Eiweissproben einnimmt.

Ausser den mitgetheilten Eiweisslösungen — Blutserum**) und Eiereiweiss — habe ich noch folgende Eiweisslösungen in Bezug auf unser Reagens geprüft (das Material war Hunden entnommen): die Pericordiallymphe (voluminöser Niederschlag mit dem Reagens), den Humor aqueus (merklicher flockiger Niederschlag), das Filtrat des Corpus vitreum (Trübung), die aus der Linse ausgepresste Flüssigkeit (sehr reichlicher Niederschlag). Die letzte Thatsache zeigt uns, dass wir auch mit Globulin eine Verbindung unseres Reagens erhalten können.

Endlich habe ich die Wirkung des essigsauren Uranyls auf Eiweissharn bei der Albuminurie geprüft.

Hier durfte ich schon a priori gewisse Schwierigkeiten erwarten, indem ein und dasselbe Reagens auf Eiweiss und Phosphate reagiren sollte. In der That fand ich sowohl in normalem, als eiweisshaltigem Harn reichliche von essigsaurem Uranyl hervorgerufene Niederschläge. Dass wir es im ersten Fall zu thun hatten mit phosphorsaurem Uranyl, im zweiten aber mit einem Gemenge von phosphorsaurem Uranyl und Uranyleiweiss, hat sich bei der Behandlung der Niederschläge mit Salpetersäure von verschiedener Concentration herausgestellt, indem die verdünnte Säure sowohl die phosphorsaure, als die eiweisshaltige Verbindung in beiden Harnen klar und vollkommen löste, das Hinzufügen concentrirter Salpetersäure aber nur im Eiweissharn eine bleibende Trübung hervorrief. Wenn wir also schon jetzt ein Mittel besitzen, um uns in Harnanalysen mittelst essigsauren Uranyls zu orientiren, so ist es klar,

---

*) Siehe „Arbeiten aus den medic. Laboratorien der Warschauer Universität", herausg. in russ. Sprache unter der Redaction von Prof. F. Nawrocky, 1878, 4. Heft, p. 160.

**) Serumalbumin und Paraglobulin wurden auch gesondert in Bezug auf unsere Reaction geprüft und offenbarten dabei ein vollkommen gleiches Verhalten.

dass wir dabei so weit gehen können, als es die Empfindlichkeit de: centrirten Salpetersäure erlaubt.

Die Vorzüge aber, welche uns die Empfindlichkeit des essigs Uranyls bietet, werden wir nur benutzen können, wenn wir im B eines Mittels sein werden, welches die phosphorsaure Uranylverbi löst, ohne dabei den Eiweissniederschlag anzugreifen.

Ueber Ausscheidung des Pikrotoxins aus seinen Lösungen

Von

R. Palm.

Zu meinen früheren Mittheilungen »Ueber das Verhalten des I toxins zu Bleiessig und alkoholischem Ammon (Liq. Dzondii)*) hier hinzugefügt werden, dass mir bei den derzeitigen Arbeiten me Proben Pikrotoxin vorlagen, die von verschiedenen Bezugsqueller nommen waren. Nachdem ich die Reactionen mit diesen P ausgeführt, erhielt ich mit allen durch Lösungen von Bleiessig Liq. Dzondii Fällungen, die auf Zusatz von concentrirter Sch säure gelbe, gelbrothe, in's Röthlichviolette übergehende Färb annahmen. Nach weiterer genauer Prüfung stellte es sich ind heraus, dass sich die durch angeführte Reagentien bewirkten derschläge nicht immer von gleichem Gehalte erwiesen. Wenngleic dazu verwendeten Mengen Pikrotoxin vorher genau gewogen w so fielen die Niederschläge doch immer ihrem Gewichte nach differ aus. In Folge eingehenderer Prüfung zur Ergründung dieses Umst zeigte es sich, dass die angeführten Proben Pikrotoxin immer Gehalt an Fettsäuren, Margarin- und Palmitinsäure — von den Kol körnern herrührend — enthielten, welche auf Zusatz von Bleiessig ebe Fällungen bewirken, welch' letztere durch concentrirte Schwefel: gelbroth gefärbt werden; anderntheils wird aber in Lösungen von reinem Pikrotoxin durch angeführtes Reagens ein Niederschlag erz der sich auf Zusatz concentrirter Schwefelsäure safrangelb färbt; ind enthält hierbei die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit noch bedeutende Menge Organisches, welches sich aber nicht mehr als P toxin erwies.

*) Diese Zeitschrift **22**, 274.

Die Reaction wurde in folgender Weise ausgeführt: Die Lösung des Pikrotoxins, gleich gut in Wasser oder Alkohol, wurde erst mit Bleiessig und dann mit so viel alkoholischem Ammon versetzt, als noch Fällung dadurch erzielt und die überstehende Flüssigkeit vollständig entbittert wurde. Indem ich nun die Entbitterung des Pikrotoxins durch den Zusatz der angeführten Reagentien als Merkmal der vollständigen Ausfällung des Pikrotoxins mittelst Bleiessigs betrachtete, wurde ich hierbei durch den Umstand getäuscht, dass die Entbitterung der Flüssigkeit in diesem Falle nicht durch die vollständige Ausfällung des Pikrotoxins bedingt wird, sondern vielmehr durch eine Zersetzung desselben durch Ammon.

Aus diesem Verhalten des Pikrotoxins konnte ich weiter die Schlüsse ziehen

1) dass entweder das Pikrotoxin aus mehreren Stoffen besteht, von denen nur bestimmte durch Bleiessig und Liq. Dzondii gefällt werden, oder

2) dass das Pikrotoxin durch Ammon eine derartige Zersetzung erleidet, dass ein Theil dieser Zersetzungsproducte durch Bleiessig und Liq. Dzondii gefällt wird, während der andere Theil dabei gelöst bleibt; denn der Umstand, dass auch mit ganz reinem Pikrotoxin durch die angeführten Reagentien Fällungen entstehen, wobei aber nicht alles angewendete Pikrotoxin gefällt wird, sondern immer ein Theil desselben in Lösung verbleibt, der nicht mehr die Reaction des Pikrotoxins mittelst Schwefelsäure gibt, spricht für diese Auffassung.

Bei meinen weiteren Untersuchungen war es mir darum zu thun, das Pikrotoxin aus seinen Lösungen zu fixiren, ohne dabei das dasselbe zersetzende Ammon in Anwendung zu bringen, und ich schlug nun zu diesem Zwecke folgendes Verfahren ein.

Eine vorher gewogene Menge reinen Pikrotoxins (ohne Gehalt an Fettsäuren) wurde in reinem Wasser und eine andere Menge wieder in Alkohol gelöst und beide Lösungen mit frisch gefälltem Bleihydroxyd (durch Fällen von Bleiessig mittelst Ammons und sorgfältiges Auswaschen erhalten) vermischt. Hierbei machte ich die überraschende Bemerkung, dass nach anhaltendem Schütteln dieses Gemisches die Bitterkeit der Flüssigkeit merklich abnahm, so dass nach fortgesetztem genügendem Schütteln des Bleihydroxyds mit der Pikrotoxin-Lösung, wobei auch gelindes Erwärmen des Gemisches angewandt wurde, die Flüssigkeit ganz

geschmacklos erschien. Die vom Bleihydroxyd abfiltrirte Flüs
zeigte sich vollständig entbittert und hinterliess nach dem Verd
des Wassers auf dem Wasserbade keine Spur Organisches. Das
toxin war also bei der angeführten chemischen Operation durch da
hydroxyd vollständig aus seiner Lösung weggenommen worden; das a
Filter restirende Bleihydroxyd gab nach dem Abpressen zwischen
papier mittelst concentrirter Schwefelsäure eine schöne und de
Pikrotoxin-Reaction. Die Färbung ist erst gelb, wird aber beim lä
Stehen gelbroth und nach ganz mässigem Erwärmen über einer Sp
flamme violettroth. Die zweite Probe, das Pikrotoxin aus seiner
holischen Lösung durch frisch gefälltes, noch feuchtes Bleihydro
binden mittelst Schüttelns, erfolgte ebenso wie bei der ersten
auch hierbei erwies sich die vom Bleihydroxyd abfiltrirte Flüs
gänzlich entbittert und hinterliess nach dem Verdampfen des Al
nichts Organisches. Das auf dem Filter gesammelte und dann zw
Fliesspapier abgepresste Bleihydroxyd gab mittelst concentrirter Sc
säure eine schöne Pikrotoxin-Reaction und beim stärkeren E
desselben mit der Säure trat eine bemerkenswerthe Menge Koh

Zu weiteren Untersuchungen wurde eine Lösung von Pik
mit Bleiessig vermischt und zu diesem Gemische eine Lösun
Ammoncarbonat zugefügt. Der hierbei bewirkte Bleiniederschlag
anhaltend mit der ganzen überstehenden Flüssigkeit geschüttelt u
gleich auch hier eine Entbitterung derselben wahrgenommen wu
gab doch der von der Flüssigkeit getrennte Bleiniederschlag nic
geringste Pikrotoxin-Reaction. Dieses Verhalten lässt sich dadur
klären, dass das Pikrotoxin hierbei ebenso durch Ammoncarbona
durch Ammon selbst eine energische Zersetzung erleidet.

Andere Versuche, die mit Lösungen von Wismuth angestellt w
indem zur Lösung von Pikrotoxin in Wasser eine Lösung von Wi
hydroxyd zugefügt wurde, wobei bekanntlich basisches Wismuths
fällt wird — in der Voraussetzung, dass letzteres nach anhalt
Schütteln das Pikrotoxin ebenfalls binden würde wie Bleihydrox
ergaben negative Resultate. Da dem Chemiker bis dato kein
geboten ist, das Pikrotoxin aus seinen Lösungen zu fixiren, so si
Consequenzen dieses angeführten Verhaltens desselben gegen fris
fälltes, noch feuchtes Bleihydroxyd jeden Falles der Art, dass s
Vortheil benutzt werden können zum sicheren Nachweis dieses Gif
im Biere, sowie auch bei Vergiftungen.

Wenngleich durch die Ausscheidung des Pikrotoxins nach vorstehender Methode keine stöchiometrischen Verbindungen mit dem Bleihydroxyd hervorgehen, so lässt sich doch immerhin durch Zersetzung des nach der Ausscheidung erhaltenen Bleihydroxydes + Pikrotoxin mittelst Schwefelwasserstoffs, wobei das Pikrotoxin durch Wasser oder besser durch Alkohol in Lösung gebracht werden kann, ersteres genau quantitativ bestimmen.

Von anderen Giftstoffen verhalten sich noch gegen Bleihydroxyd ganz ebenso wie das Pikrotoxin das Digitalin und Solanin. Die Bleiverbindungen dieser beiden letzteren können aber leicht vom analogen Pikrotoxin und von einander selbst durch folgende charakteristische Reactionen unterschieden werden:

a) Die Verbindung des Bleihydroxyds mit Digitalin wird durch concentrirte Schwefelsäure fleischfarben bis hell rehfarben, welche Färbung durch Brom oder auch Bromkalium nach längerem Stehen smaragdgrün wird,

b) die Verbindung des Bleihydroxyds mit Solanin wird durch concentrirte Schwefelsäure dunkel-rehfarben, fügt man dann zum Gemische etwas Zucker hinzu, so nimmt das Gemisch nach einiger Zeit erst eine violette, später aber blau werdende Färbung an.

St. Petersburg, 14. April 1885.

Ueber Trockenbeerweine.

Von

F. Schaffer.

Bei der steten Vermehrung der Weinfabriken in Frankreich, der Schweiz und anderwärts mussten in den letzten Jahren auch die Lebensmittelchemiker mit den Erzeugnissen dieser Fabriken, den sogenannten Trockenbeerweinen, häufig in Berührung kommen. Trotzdem findet man bisher in der Literatur noch sehr wenig über die Zusammensetzung dieser Kunstweine und noch weniger über die Unterscheidungsmerkmale derselben von den Naturweinen. — Wir wollen in Nachstehendem nebst einigen Analysen von Trockenbeerweinen einzelne Thatsachen zusammenstellen, die wir im Laufe der letzten Jahre über diesen Gegenstand zu beobachten Gelegenheit hatten.

Neben den getrockneten Weinbeeren (Rosinen, Korinthen) werden zur Herstellung der als Trockenbeerweine in den Handel kommenden

Kunstweine fast ohne Ausnahme auch noch mehr oder weniger Substanzen, Weinsäure, Zucker etc., verwendet, und in vielen spielen die Weinbeeren wohl nur eine nebensächliche Rolle. Nic ten werden auch diese Weine im eigentlichen Sinne des Wortes tisirt, indem man die Rückstände der Trockenbeeren nach dem Extrahiren mit Wasser noch wiederholt mit einer Zuckerlösung delt und auf diese Weise das Quantum des Fabrikates um mehre Procent vermehrt. Um so mehr müssen daher die verschiedene parate ihrer Zusammensetzung nach von einander abweichen, und weniger werden sich zur Unterscheidung derselben von den Natur allgemein gültige Anhaltspunkte bieten.

Folgende Zusammenstellung zeigt uns die Ergebnisse der A mehrerer Trockenbeerweine, welche direct in Fabriken entnomme aus solchen uns zur Untersuchung überbracht wurden.

Je 100 *cc* dieser Fabrikate enthielten

	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.	No. V.	1
Alkohol, Volum-Proc. (*cc*) .	8,05	9,55	7,02	6,70	6,75	1
Extract *g*	2,395	1,962	1,797	1,290	1,580	
Zucker *g*	0,330	0,409	0,321	0,330	0,280	
Mineralstoffe *g*	0,209	0,135	0,160	0,070	0,155	
Säure (= Weinsäure) *g* .	0,743	0,510	0,772	0,570	0,398	
Freie Weinsäure *g* . . .	—	Spuren	Spuren	0,211	Spuren	
Weinstein *g*	0,264	0,227	0,471	0,152	0,208	
Kalk (CaO) *g*	—	—	0,0192	—	—	
Schwefelsäure (SO_3) *g* .	0,0374	—	—	—	—	
Phosphorsäure (P_2O_5) *g* .	0,0196	0,0135	0,0172	—	—	

No. VI war mit circa $^1/_{10}$ eines gegypsten, farbreichen span Rothweines verschnitten, wodurch er die Farbe eines Schillerweir halten hatte.

Diese Weine haben somit einen relativ hohen Gehalt an Z indem hier ziemlich regelmässig 0,2 bis 0,5 % dieser Substanz nur 6,5 bis 9,5 Volum-Procent Alkohol gefunden werden. Der hierfür liegt entweder darin, dass man diese Fabrikate nach der I gährung meist pasteurisirt, oder aber in einer schlecht geleiteten rung. Einer solchen mag es auch zuzuschreiben sein, dass fast ohn nahme ein hoher Gehalt an flüchtiger Säure gefunden wird. I vielen Fällen findet sich ferner ein abnorm hoher Gehalt an Chl

welche entweder mit Klärmitteln, viel eher aber noch durch diverse Verunreinigungen und durch das Brunnenwasser in das Getränk hinein gelangt sein können. — Je nach der Härte des zur Verwendung gekommenen Wassers findet sich häufig auch ein mehr oder weniger abnorm hoher Gehalt an Kalk und Magnesia, während fast ausnahmslos der Eisengehalt, offenbar von den Gefässen und Geräthen der Fabrik herrührend, auffällig gross ist. Abnorme Mengen freier Weinsäure werden in den etwas gelagerten Trockenbeerweinen selten vorgefunden.

Wie neben Andern auch Bertschinger*) bestätigt, haben diese Weine einen scharfen, süsslichen Geschmack, und ihr Bouquet (Geruch) erinnert auffällig an getrocknete Weinbeeren.

Die wenigen hier angeführten, ziemlich allgemeinen Anhaltspunkte zur Unterscheidung dieser oft nicht schlecht gelungenen Kunstweine von Naturweinen würden wohl bedeutend vermehrt durch das Studium der Veränderungen, welche einzelne Extractstoffe beim Trocknen der Weinbeeren erleiden; zugleich aber müsste es sich um so sicherer herausstellen, ob diese Getränke als Genussmittel wirklich gleichwerthig sind, wie Naturweine von ähnlicher Zusammensetzung.

Bern, im Juni 1885.

Umschalter für Gas- oder Flüssigkeits-Ströme.

Von

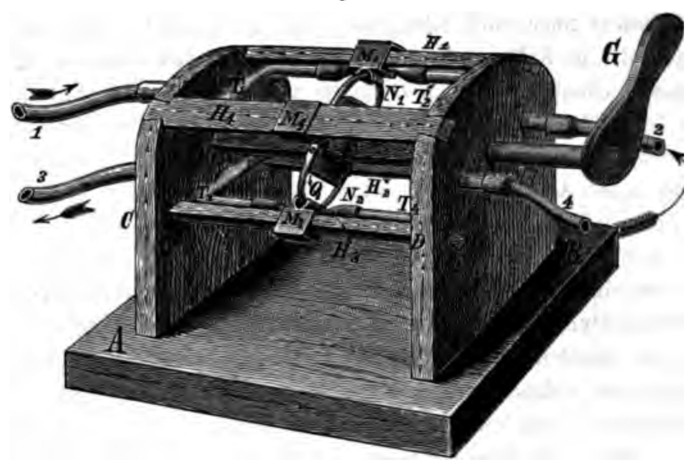
Eug. Obach.

Die nachstehend beschriebene Vorrichtung ist dafür bestimmt, die Richtung eines in einem beliebigen Apparaten-Systeme circulirenden Gas- oder Flüssigkeits-Stromes rasch und bequem umzukehren, sowie Gase und Flüssigkeiten mit anderen zu vertauschen, ohne dass es nöthig wäre einen Theil der Verbindungen zu lösen oder zu ändern. Wie man sieht verfolgt also der kleine Apparat bei Arbeiten im Laboratorium bis zu gewissem Grade ähnliche Zwecke, wie es die Wechselklappen bei dem Siemens'schen Regenerativ-Gasofen im Grossen thun. Bei seiner Construction dienten mir als Ausgangspunkt die verschiedenen Commutatoren, welche für elektrische Ströme in Anwendung sind. Von den zweierlei Formen, in welchen ich den Apparat bisher anfertigen liess und die beide hier beschrieben werden sollen, wird sich bald die eine bald die andere für bestimmte Zwecke besser eignen;

*) Bericht an die Gesundheitscommission der Stadt Zürich pro 1884.

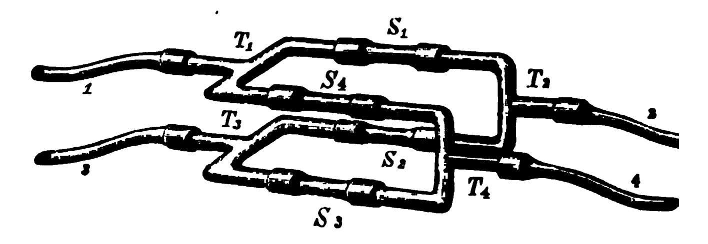
zunächst erwähne ich die Cylinderform. Figur 81 zeigt diesen
rat perspectivisch in ungefähr einem Drittel der natürlichen

Fig. 81.



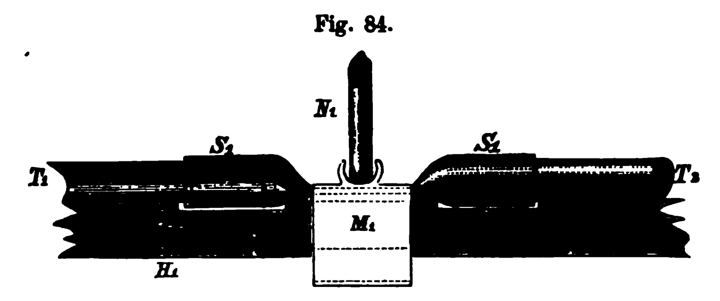
Auf einer Grundplatte AB sind die beiden verticalen Brettchen C
errichtet, welche durch vierkantige Holzstäbe H_1, H_2, H_3 und
bunden sind, die auf dem Mantel eines Cylinders liegen, in dessen
sich ein ebenfalls vierkantiger Holzstab F durch Vermittelu
Griffes G drehen lässt. Auf diesem drehbaren Stabe steckt in de
zwischen den zwei Brettchen C und D eine quadratische Holzsch
auf deren Rand ein dicker, hartgezogener Neusilberdraht N_1
der in der Figur ersichtlichen Gestalt mit einem Paar Schräubcl
festigt ist. Dieser Neusilberdraht soll als »Quetschbogen« b
net werden. Auf der inneren, gegen die Achse gerichteten Fläc
vier peripherischen Holzstäbe liegen die Schenkel der stimmgabe
gebogenen Dreiwegrohre T_1, T_2, T_3 und T_4 aus Glas oder Metall,
wie aus der Skelettfigur 82 ersichtlich ist, durch kurze Schlaucl

Fig. 82.



S_1, S_2, S_3 und S_4 unter sich verbunden sind. Die Gummischläuche ruhen auf den Holzstäben der Länge nach auf und sind, wie Figur 81 zeigt, in ihrer Mitte von den Schutzmuffen M_1, M_2, M_3 und M_4 umgeben. Diese Muffen sind aus dünnem Messingblech gefertigt, ihre nach innen gekehrte Fläche ist von zwei Seiten etwas eingeschnitten und so aufgebogen, dass eine Rinne entsteht, Figur 84, in welche der Quetsch-

Fig. 84.



bogen eingreifen kann. In der Zeichnung drückt der Neusilberdraht N_1 die Muffe M_1 nieder, wodurch der Schlauch S_1 fest gegen den Holzstab gepresst und so geschlossen wird. Die folgende Figur 85 stellt einen Schnitt durch Stab H_2 vor; da hier der Quetschbogen nicht anliegt, so ist die Muffe M_2 durch die Elasticität des Gummischlauches S_2 hochgehoben und letzterer geöffnet; diese, sowie die vorhergehende Figur sind in wirklicher Grösse gezeichnet. Befindet sich der Handgriff G in der Stellung, welche Figur 81 zeigt, so sind, wie man leicht sieht, die beiden Schläuche S_1 und S_3 geschlossen, S_2 und S_4 dagegen offen, was sich aus der in gleichem Maassstabe gezeichneten Schnittfigur 83 besonders deutlich ersehen lässt. Wenn in diesem Falle durch das Rohr 1 ein Gas- oder Luftstrom in den Umschalter eintritt, so gelangt er durch T_1, S_4 und T_4 nach dem Gummirohr 4 und von da zu dem einen Ende des Apparates, durch welchen das betreffende Gas zu leiten ist, das andere Ende desselben ist vermittelst des Schlauches 2 mit dem Rohre T_2 in Verbindung. An dieser Stelle tritt also das Gas zum zweiten Male in den Umschalter um durch S_2, T_3 und 3 zu ent-

Fig. 85.

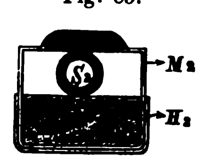


Fig. 83.



weichen, oder zu einem Sammelbehälter zu gelangen. Von vo
sehen verlässt also das Gas den Umschalter auf der linken Se
kehrt auf der rechten wieder zu ihm zurück, wie es durch
krümmten Pfeil angedeutet ist; wird der Handgriff G um 90

Fig. 86.

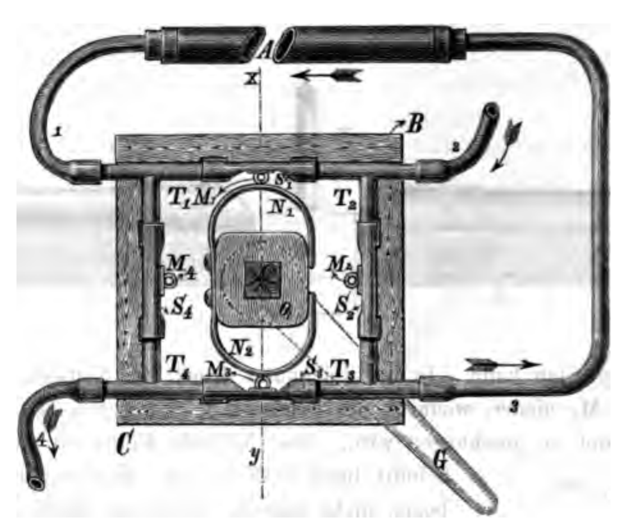
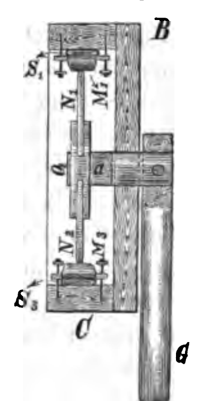


Fig. 87.





in dem einen oder anderen Sinne gedre
schliessen sich jetzt die beiden Gummischlä
und S_4, dagegen öffnen sich S_1 und S_3, das G
nun auf der rechten Seite aus dem Umschal
kehrt auf der linken zu demselben zurück,
somit in der dem Pfeile entgegengesetzten R
durch den äusseren Apparat.

Ich gehe nun über zur Beschreibu
Scheibenform. Die beiden Figuren 86
zeigen den Umschalter in dieser Gestalt in e
halben natürlichen Grösse und zwar gibt
eine Oberansicht, letztere einen Schnitt län
In jeder der vier Ecken eines niedrigen
chens BC ist ein Dreiwegrohr T_1, T_2, T_3
Figur 86, angebracht und mit den beide
barn durch ein Schlauchstück S_1, S_2, S_3
verbunden. Das quadratische Brettchen Q kann vermittelst des

griffes G um die Achse a gedreht werden (Fig. 87), je nach der Stellung desselben sind entweder die beiden Schlauchstücke S_1 und S_3 durch den Quetschbogen N_1 N_2 geschlossen, wie die Figuren zeigen, oder S_2 und S_4. Auch hier wirkt der Neusilberdraht nicht direct auf den Gummischlauch, sondern er presst zunächst kleine Röllchen aus Messingblech M_1, M_2, M_3 und M_4 nieder, welche je durch zwei Führstiftchen an ihrem Platze erhalten werden, wie Figur 87 zeigt, und die alsdann den Schlauch zusammenquetschen. Der Gang des Gases durch den Umschalter ist für die aus der Figur ersichtliche Stellung des Griffes durch die Pfeile angegeben. Das Gas, welches durch T_2 eintritt, strömt in dem äusseren Apparate, der in der Zeichnung durch ein Rohr A versinnlicht wird, von rechts nach links. Wird der Handgriff nach der anderen Seite gebracht, so sind nun S_2 und S_4 geschlossen, dagegen S_1 und S_3 geöffnet, das Gas bewegt sich jetzt in der entgegengesetzten Richtung durch das Rohr A.

Einen Umschalter dieser Construction verwende ich seit einigen Jahren bei meinem elektrischen Druckregulator. Seitdem dieser Apparat in Carl's Zeitschrift*) beschrieben wurde, habe ich ihn so abgeändert, dass er nicht nur für verdünnte Gase, wie bisher, verwendet werden kann, sondern auch bei comprimirten Gasen functionirt. Damit der Regulator zu diesem doppelten Dienste brauchbar werde, war es erforderlich eine Vorrichtung beizufügen, durch welche in einfacher Weise sowohl der elektrische Stromlauf, als auch die Verbindung zwischen Regulator und Säureflasche, durch welche das Gas entweder ein- oder auszutreten hat, gewechselt werden kann. Dies wird durch einen elektrischen Commutator erreicht, welcher mit dem pneumatischen Umschalter combinirt ist, so dass beide sich stets in übereinstimmender Stellung befinden müssen. Der elektrische Stromlauf, welcher für den Fall der comprimirten Gase von dem früheren wesentlich verschieden ist, soll in einem der nächsten Hefte des «Journal of the Society of Telegraph Engineers and Electricians» in London beschrieben werden.

Es ist beinahe überflüssig, besondere Beispiele für die Anwendbarkeit der oben beschriebenen Umschalter aufzuzählen, da sich diese, der Natur der Sache nach, ganz von selbst ergeben; nur auf zwei Fälle möchte ich noch aufmerksam machen, deren Analogon häufig vorkommt,

---

*) E. Obach. Ein elektrischer Druckregulator, Zeitschrift für angewandte Elektricitätslehre **2**, 69 (1880); siehe auch das Referat in dieser Zeitschrift **20**, 105 (1881).

dieselben werden durch die beiden schematischen Figuren 88 und
gestellt. Bei dem Falle, welchen Figur 88 zeigt, liegt die Aufga

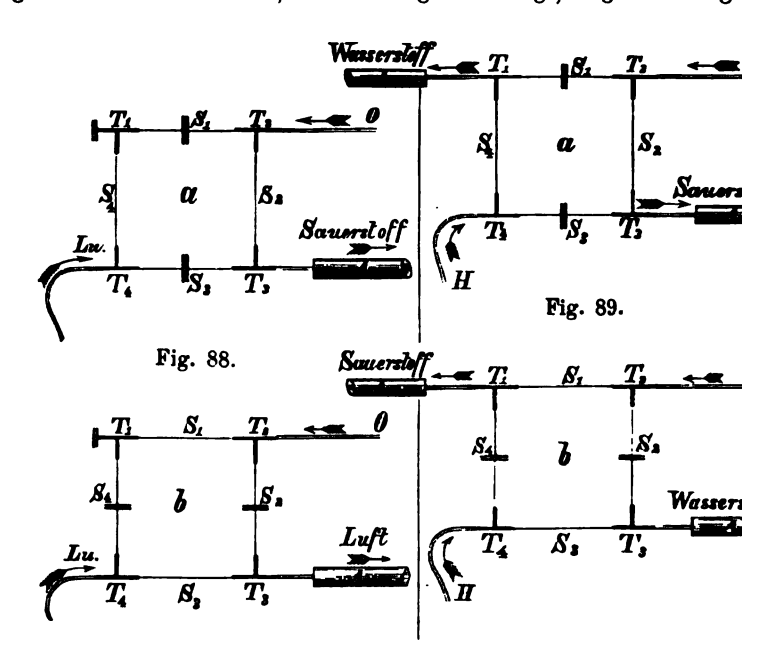


Fig. 88. Fig. 89.

durch einen Apparat, z. B. das Rohr A, bald das eine bald das
Gas zu leiten, als deren Vertreter wir Sauerstoff und Luft ann
wollen, wie es z. B. beim Verbrennen im Sauerstoffstrome und
herigem Durchleiten von Luft der Fall ist. Der Sauerstoff tritt
T_2, die Luft durch T_4 in den Umschalter, T_3 steht mit dem R
in Verbindung, während T_1 geschlossen wird. In der Stellu
Quetschbogens, welcher in a versinnlicht ist, tritt Sauerstoff, i
jenigen, welche b veranschaulicht dagegen Luft durch das R
Soll jedoch der Umschalter einzig und allein für diesen Zweck
so kann er, wie man leicht sieht, bedeutend vereinfacht werden,
nur zwei Schlauchstücke und ein halbkreisförmiger Neusilberq
bogen erforderlich sind. Bei Figur 89 soll gleichzeitig, jedo
wechselnd, bald das eine Gas, z. B. Wasserstoff, bald das andere
Sauerstoff durch die beiden Röhren A_1 und A_2 geleitet werden.
a-Stellung geht durch A_1 Wasserstoff, durch A_2 Sauerstoff, i
b-Stellung sind beide Gase vertauscht, es erfolgt also das ein

Oxydation, das andere Mal Reduction in jeder Röhre. Wie schon zu Anfang erwähnt wurde, können auch strömende Flüssigkeiten in ihrer Richtung verändert oder gegen solche von verschiedener Beschaffenheit oder Temperatur umgetauscht werden.

Woolwich, im Mai 1885.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius.

Ueber die Methoden der fractionirten Destillation, welche gegenwärtig in der Industrie speciell zur Werthbestimmung gewisser organischer Körper im Gebrauch sind, hat G. Lunge*) Erhebungen gemacht und bespricht dieselben, indem er auf die für eine allgemeine Annahme empfehlenswerthesten hinweist.

Vor Allem hebt der Verfasser hervor, dass die Menge der bei den einzelnen Temperaturen übergehenden Destillate so sehr von der Art des Operirens, von der Form der Gefässe und Aufsätze, der Weite der Kühler, der Form der Thermometer und der Art, wie diese eingesetzt werden, etc. abhängig ist, dass man überhaupt nicht von einem unbedingt richtigen Resultate in dem Sinne, wie bei anderen Bestimmungsmethoden, sprechen kann. Aus diesem Grunde aber hält es der Verfasser für wichtig, dass genaue Vereinbarungen über die ebengenannten, die Ergebnisse beeinflussenden Factoren getroffen werden, damit die von verschiedenen Chemikern erhaltenen Werthe vergleichbar werden.

Die z. B. im englischen Benzolhandel allgemein eingebürgerte Methode aus einer Retorte mit in die Flüssigkeit eingesenktem Thermometer zu destilliren, bis das Thermometer einen bestimmten Quecksilberstand zeigt, verwirft der Verfasser selbstverständlich, als für eine solche Vereinbarung unbrauchbar, weil man dabei unmöglich genaue Werthe erhalten kann.

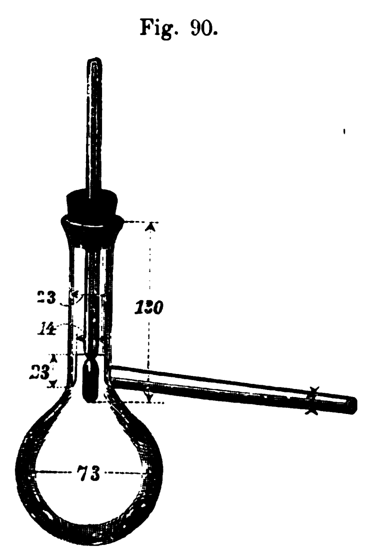
---

*) Die chemische Industrie 1884 Nr. 5; vom Verfasser eingesandt.

Die übrigen Methoden lassen sich in zwei Classen eintheilen, ganz verschiedene Zwecke verfolgen und beide ihre Berechtigung Sie unterscheiden sich in Bezug auf die Apparate dadurch im einen Falle die Dephlegmation möglichst vermieden, im a Falle aber zur Trennung der einzelnen Bestandtheile benutzt wi

1. Methoden mit möglichster Vermeidung de phlegmation können dann am Platze sein, wenn es sich u mittelung der Menge eines Bestandtheiles handelt, und die Siede der einzelnen vorhandenen Körper nicht sehr nahe zusammenliegen haupt in allen Fällen, wo es sich eigentlich nur um einen meh weniger reinen Körper handelt. Man wird dann durch Verhütu Zurücktropfens einmal in Dampf verwandelt gewesener Flüssigkei eine viel raschere Trennung erzielen können.

Fig. 90.



Ein zu solchen Destillation eigneter Apparat ist in Figur gebildet. Bei demselben ist das ableitungsrohr dicht über dem des Kolbens angebracht und Hals des Kolbens eine kleine rinne*) eingeschmolzen, welche di Luftkühlung im oberen Kolbenha dichtete Flüssigkeit sammelt un seitlichen Abflussrohr zuleitet. schmale, cylindrische Quecksilbe des Thermometers befindet sich Mitte dieses inneren Ringes un dadurch vor Abkühlung durc äussere Luft geschützt. Der abzu Punkt der Scala soll eben üb Stopfen herausragen. Es beding dass entweder der Kolben oder das Thermometer für jede Si anders ist.

2. Methoden mit Dephlegmation sind sehr viel h im Gebrauch und sind in allen den Fällen am Platze, wo es s Bestimmung des gegenseitigen Verhältnisses der verschiedenen B theile eines Gemisches handelt. Je nach der Art des zu erreicl

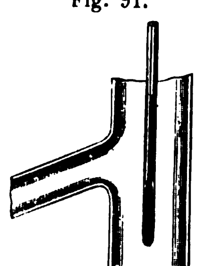
*) Vergl. diese Zeitschrift **23**, 52.

Zweckes und der zu trennenden Substanzen ist es zur Erzielung einer genügenden Trennung nöthig einen mehr oder weniger complicirten Apparat mit mehr oder weniger vollständiger Dephlegmationseinrichtung anzuwenden.*) Bezüglich eines Vergleiches der Wirkung der in Vorschlag gebrachten Dephlegmationsvorrichtungen verweise ich auf die unten folgende Besprechung der Arbeit von Kreis, aus der hervorgeht, dass das Hempel'sche Perlrohr**) bei seiner einfachen Construction eben so gute Dienste leistet, als irgend ein anderer Apparat. Lunge weist darauf hin, dass bei diesem, wie bei allen derartigen Apparaten mit Luftkühlung, je nach der Temperatur, bei der destillirt werden soll, die abkühlende Schicht eine verschiedene Länge haben muss.

Er schlägt daher vor, das Dephlegmationsrohr mit einem ziemlich weiten Mantelraum zu umgeben, den man mit Flüssigkeiten füllen und eventuell durch Erhitzen auf bestimmte Temperaturen bringen kann.***)

Bezüglich der Thermometer und der Stellung, welche man denselben in Bezug auf das Dampfabzugsrohr gibt, sind die herrschenden Gebräuche ebenfalls sehr von einander abweichend. Lunge hält die in Figur 91 angedeutete Stellung, bei der das obere Ende des Quecksilbergefässes mit der unteren Kante des Dampfableitungsrohres in gleicher Höhe steht, für eine, die zwischen den verschiedenen gebräuchlichen in der Mitte steht und deshalb zu einer allgemeinen Annahme am geeignetsten wäre. Die Thermometer sollten von Zeit zu Zeit auf ihre Richtigkeit geprüft werden, und zwar ist, wenn es sich um höhere Temperaturen handelt, die Prüfung des 100-Punktes in Wasserdampf nicht ausreichend, es empfiehlt sich dann auch den Punkt 218⁰, den Siedepunkt des reinen Naphtalins, zu controliren.†)

Fig. 91.



*) Es würden sich demnach bei den von Lunge angestrebten Vereinbarungen für die einzelnen Substanzen oder gewisse Gruppen derselben besondere Normirungen über die anzuwendenden Apparate empfehlen.

) Vergl. diese Zeitschrift **20, 502.

***) Der Verfasser weist darauf hin, dass schon früher von Warren (Chem. News **12**, 97) ein ähnlicher Apparat beschrieben wurde. — Als eine noch vollständigere Durchführung desselben Princips ist jedenfalls die von Brown (vergl. diese Zeitschrift **20**, 399) angegebene Methode zu betrachten. Vergl. ausserdem noch diese Zeitschrift **23**, 199 u. 365; **24**, 208.

†) Vergl. auch diese Zeitschrift **23**, 526.

In vielen Fällen ist es vorzuziehen, statt das Thermometer prüfen, vorher mit Hülfe einer ganz reinen Probe der zu destillir Substanz, oder, wenn diese nicht zu Gebote steht, mit Hülfe anderen reinen Substanz, deren Siedepunkt in der Nähe des z obachtenden liegt, die Richtigkeit der Scala zu controliren, resp die Correctur festzustellen, welche bei dem Thermometer in dei treffenden Theile der Scala nöthig ist.

Diese Methode hat, wenn man sie jedesmal direct vor der e lichen Destillation ausführt, den Vorzug, gleichzeitig eine Correct Bezug auf den Barometerstand in sich einzuschliessen, welche doch nur recht schwierig zu ermitteln ist.

Schliesslich hebt Lunge noch einige Punkte hervor, über w eine Einigung ebenfalls sehr wünschenswerth wäre.

Der Ansatz des Abzugsrohres in dem Kolbenhals soll falls nicht verengt sein; bei den vielfach in Gebrauch befindliche genannten Martiuskolben ist er sogar absichtlich erweitert.

Die Weite, die Länge und der Neigungswinkel des K sollten zweckmässig auch normirt werden.

Das Tempo der Destillation wird meistens so eingeh dass rasch destillirt wird, aber doch noch einzelne Tropfen überg Einheitlichkeit wäre auch hierbei erwünscht.

Um die geforderte Norm besser einhalten zu können, ist ei halten des Zuges von der Flamme und auch von dem Fractionirk durch einen Cylinder von Asbestpappe oder auch von Eisenblech falls zweckmässig.

Auch über die Art der Ablesung des Thermometerstande stehen noch abweichende Ansichten. Lunge hält diejenige fü verbreitetsten und empfehlenswerthesten, bei welcher man dann bestimmten Punkt der Scala für erreicht hält, wenn die Kupp Quecksilberfadens denselben grade überschritten hat.

Zum Schlusse ist noch darauf hingewiesen, dass es in vielen l praktisch ist, ausser dem Volumen der einzelnen Fractionen auch ihr specifisches Gewicht zu bestimmen, da dies oft einen guten An punkt für die Reinheit der betreffenden Producte gibt.

Ueber die Apparate zur fractionirten Destilla mit Dephlegmation hat H. Kreis*) eine ausführliche Untersuchun

*) Liebig's Annalen der Chemie 224, 259.

macht, auf deren Einzelheiten ich hier nicht eingehen kann. Während ich im Uebrigen auf das Original hinweise, hebe ich aus der interessanten Arbeit hier nur Folgendes hervor:

1. Die Destillation aus einer Retorte ergibt, wenn man die erst erhaltenen Fractionen nach und nach, wie üblich, wieder zusammengiesst, doch keine bessere Trennung, indem die Destillationen ganz unregelmässig verlaufen.

2. Destillirt man mit einem Wurtz'schen Kugelaufsatz,*) so lässt sich mit sechs Destillationen eine eben so weit gehende Trennung erreichen, als bei Anwendung eines gewöhnlichen Aufsatzes (ohne Kugelerweiterung) in zwölf Destillationen.

3. Die Wirkung wird nicht verstärkt, wenn man statt des Wurtz'schen Zweikugelaufsatzes einen solchen mit 4 Kugeln anwendet, oder auch statt der Kugeln eine, dem Durchmesser der Kugeln entsprechende, cylindrische Erweiterung von der Länge des von 4 Kugeln eingenommenen Raumes anbringt.

4. Auch bei hoch siedenden Körpern ist ein Kolben mit Zweikugelaufsatz dem gewöhnlichen Fractionirkolben vorzuziehen.

5. Die besten Apparate zur Fractionirung nicht zu hoch siedender Körper sind: der Linnemann'sche Drahtnetzaufsatz**) und die Hempel'sche Siederöhre; ***) die letztere verdient wegen ihrer Einfachheit und weil sie ganz aus Glas besteht, in den meisten Fällen den Vorzug.

Gegenüber dem Linnemann'schen Apparate haben die Modificationen von Le Bel und Henninger sowie von Glinski†) erstens den Nachtheil, dass sie noch complicirter und zerbrechlicher sind, und zweitens ist auch nach der Ansicht von Kreis das bei dem Linnemann'schen Aufsatz nöthige Unterbrechen der Destillation für die Fractionirung besser, als wenn, wie bei den beiden genannten Apparaten, sowie auch denen von Brown††) und Bělohoubek†††), ein Zurück-

*) Ein mit zwei Kugeln versehener Fractioniraufsatz.

) Vergl. diese Zeitschrift **11, 207.

***) Diese Zeitschrift **20**, 502.

†) Bei diesen beiden Apparaten ist, ähnlich wie bei vielen Extractionsapparaten, ein seitliches Abflussrohr über je einem Drahtnetznäpfchen angebracht, so dass ein fortwährendes Destilliren möglich ist.

††) Diese Zeitschrift **20**, 400.

†††) Diese Zeitschrift **20**, 517.

fliessen des Ueberschusses an condensirter Flüssigkeit stattfindet, ‹ der öfteren Unterbrechung der Destillation der leichter flüchtige A gewissermaassen abgeblasen wird.

Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Glases a Veränderungen des Nullpunktes, welche die Thermometer erl sind in neuerer Zeit von R. Weber*) und von H. F. Wie in Gemeinschaft mit Abbe und O. Schott eingehende Untersuch angestellt worden. Die Resultate beider Arbeiten stimmen im W lichen überein. Weber fasst das Ergebniss seiner Versuche zusammen, dass die sehr leicht flüssigen Alkali-Kalkgläser am un netsten, reine Kaligläser mit reichlichem Gehalte von Kieselsäu gegen recht geeignet zur Herstellung von Thermometern sind.

Die Versuche von Wiebe, Abbe und Schott ergaben, da Nullpunkts-Veränderungen bei Gläsern mit nahezu gleichem Geh Kali und Natron viel grösser sind, als wenn eines der beiden Al dem anderen gegenüber bedeutend überwiegt.

Da im letzteren Falle die Zusammensetzung des Glases eb einen grossen Einfluss auf seine Schmelzbarkeit hat, so wird sic Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Nullpunkts-Aender wohl dahin zusammenfassen lassen, dass es von der Schmelzbarkeit Glassorte abhängt, in wie hohem Maasse sich beim raschen Abl der Thermometerkugel die Spannungserscheinungen zeigen, die von Despretz und dann in viel allgemeinerer Weise von Craft von Pernet†) und von Wiebe sowohl in der oben erwähnte auch in einer früheren Abhandlung††) als die Ursachen der Nullp Aenderungen erkannt worden sind.

Zur Titerstellung der Chamäleonlösung, überhaupt gefärbte sungen, empfiehlt Gerhard Krüss†††) den Gehalt an dem wirk Bestandtheil, also in dem direct erwähnten Falle an übermangans Kali, mit Hülfe der quantitativen Spectralanalyse festzustellen, da Methode in wenigen Minuten sichere Zahlen liefert. Wenn man

*) Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften in Berlin Sitzung vom 13. December.

) Zeitschrift für Instrumentenkunde **5, 21.

***) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 539; **22**, 67; **23**, 522.

†) Vergl. diese Zeitschrift **20**, 542; **22**, 67; **23**, 522.

††) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 68.

†††) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 1580.

Absorptionsspectrum von Kaliumpermanganat.

Spectralregion *)	In 1 cc der Lösung sind enthalten:								Absorptions-verhältniss. †)
	0,001 g		0,00025 g		0,000125 g		0,0000625 g		
	Lichtstärke **)	Extinctions-coëfficient ***)	Lichtstärke	Extinctions-coëfficient	Lichtstärke	Extinctions-coëfficient	Lichtstärke	Extinctions-coëfficient	
λ 680,7 λ_1 650,1	33,7	0,47238	77,0	0,11351	—	—	—	—	0,002159
λ 650,1 λ_1 613,2	19,1	0,71897	67,5	0,17070	—	—	—	—	0,001427
λ 613,2 λ_1 596,4	8,3	1,08093	53,2	0,27409	—	—	—	—	0,0009186
λ 596,4 λ_1 582,8	—	—	39,3	0,40561	68,8	0,16242	—	—	0,0006845
λ 582,8 λ_1 572,9	—	—	19,3	0,71445	44,6	0,35067	—	—	0,0003532
λ 572,9 λ_1 558,6	—	—	3,8	1,42022	—	—	—	—	0,000176
λ 558,6 λ_1 544,8	—	—	—	—	4,0	1,39794	23,8	0,62343	0,0000945
λ 544,8 λ_1 535,6	—	—	—	—	4,5	1,34679	27,5	0,56067	0,0001013
λ 535,6 λ_1 524,1	—	—	—	—	3,4	1,46853	20,0	0,69897	0,0000872
λ 524,1 λ_1 516,8	—	—	—	—	3,9	1,40894	21,0	0,67779	0,0000904
λ 516,8 λ_1 501,6	—	—	—	—	6,7	1,17393	29,3	0,53314	0.0001116
λ 501,6 λ_1 494,7	—	—	—	—	14,1	0,85079	39,0	0,40894	0,0001498
λ 494,7 λ_1 486,5	—	—	4,3	1,36654	23,0	0,63828	47,7	0,32149	0,0001909
λ 486,5 λ_1 480,9	—	—	6,7	1,17393	28,7	0,54212	53,9	0,26842	0,0002251
λ 480,9 λ_1 474,8	—	—	15,4	0,81248	44,0	0,35655	—	—	0,0003277
λ 474,8 λ_1 462,1	—	—	28,0	0,55285	53,8	0,26922	—	—	0,0004582
λ 462,1 λ_1 456,5	—	—	43,8	0,35853	68,3	0,16558	—	—	0,000725
λ 456,5 λ_1 450,4	—	—	53,0	0,27573	74,5	0,12785	—	—	0,0009409
λ 450,4 λ_1 438,2	19,8	0,70334	—	—	—	—	—	—	0,001422

*) λ und λ_1 bedeuten den optischen Ort des linken und rechten Randes der zur Beobachtung benutzten Spectralregion, und zwar sind die diesen Stellen des Spectrums entsprechenden Wellenlängen in Millionteln eines Millimeters ausgedrückt.

**) Die unter „Lichtstärke" aufgeführten Werthe bezeichnen procentisch, wieviel Licht von einer 1 Centimeter dicken Schicht der Absorptionsflüssigkeit in den betreffenden Regionen nicht absorbirt ist.

***) Der Extinctionscoëfficient ist gleich dem negativen Logarithmus der übrig bleibenden Lichtstärke.

†) Zur Berechnung der Absorptionsverhältnisse wurde in jedem Falle das Mittel aller in einer Region bei den verschiedenen Concentrationen gefundenen Extinctionscoëfficienten benutzt.

lich die Absorptionsverhältnisse (A) eines Körpers ein- für allemal l
so hat man nur nöthig, seine Extinctionscoëfficienten (E) für ein
stimmte Region des Spectrums festzustellen, um durch Multipli
dieser beiden Grössen die Concentration (C) der Lösung zu f
A.E = C. Da über die Absorptionsverhältnisse der Kaliumpermang
lösungen bis jetzt nur einige wenige Bestimmungen von Vierordt
lagen, hat der Verfasser dieselben nunmehr eingehend studirt. Zu s
nach der Vierordt'schen Methode der quantitativen Spectralan
ausgeführten Versuchen benutzte er eine durch Abwägen von ganz r
übermangansaurem Kali hergestellte Lösung, deren Gehalt er ausse
noch durch Titration mit auf Jod gestellter Lösung von unterschw
saurem Natron controlirte.

Die vom Verfasser erhaltenen Resultate sind in der vorsteh
Tabelle zusammengestellt.

Für Messungen am geeignetsten erwiesen sich die Regionen:

λ 494,7 — λ_1 486,5
λ 486,5 — λ_1 480,9
λ 480,9 — λ_1 474,8.

Es wurden unter Zugrundelegung der in diesen Bezirken gef
nen Absorptionsverhältnisse folgende Gehaltsbestimmungen von Lösu
welche aus käuflichem Permanganat hergestellt waren, ausgeführt un
selben stets auf dem oben erwähnten Wege durch Titration mi
Natriumhyposulfits controlirt. Drei gesonderte Lösungen wurden
gestellt, indem je 2 *g* Permanganat in ungefähr einem Liter Wasse
Lösung gebracht wurden. Je 5 *cc* dieser Flüssigkeiten, mit Wasse
das Sechzehnfache verdünnt, liessen genügend Licht zur quantita
spectralanalytischen Bestimmung ihres Gehaltes durch:

Lösung	Zur Beobachtung benutzte Spectralregion	mit Berücksichtigung der Verdünnung gefundene Concentration (*g* in 1 *cc*)	durch Titration m $Na_2S_2O_3$ gefundene Concentrati (*g* in 1 *cc*)
I.	λ 494,7 — λ_1 486,5	0,00195	—
—	λ 486,5 — λ_1 480,9	0,00184	—
—	λ 480,9 — λ_1 474,8	0,00188	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0,00189	0,00191

Lösung	Zur Beobachtung benutzte Spectralregion	mit Berücksichtigung der Verdünnung gefundene Concentration (g in 1 cc)	durch Titration mit $Na_2 S_2 O_3$ gefundene Concentration (g in 1 cc)
II.	λ 494,7 — λ_1 486,5	0,00218	—
—	λ 486,5 — λ_1 480,9	0,00218	—
—	λ 480,9 — λ_1 474,8	0,00219	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0,00218	0,00217
III.	λ 494,7 — λ_1 486,5	0,00227	—
—	λ 486,5 — λ_1 480,9	0,00230	—
—	λ 480,9 — λ_1 474,8	0,00226	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0,00228	0,00229

Um nun aus dem so ermittelten Gehalte direct die Menge von verfügbarem Sauerstoff oder Eisen zu erfahren, dem ein bestimmtes Volumen der Lösung entspricht, hat der Verfasser die für die drei genannten Regionen erhaltenen Absorptionsverhältnisse mit dem zur Umrechnung von übermangansaurem Kali auf Sauerstoff oder Eisen erforderlichen Factoren reducirt und die so erhaltenen Werthe in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Absorptionsverhältnisse des Kaliumpermanganats, reducirt für die directe Titerbestimmung desselben in Bezug auf

Zur Beobachtung benutzte Spectralregion	Sauerstoff (g in 1 cc)	Eisen (g in 1 cc)
λ 494,7 — λ_1 486,5	0,00004833	0,0003383
λ 486,5 — λ_1 480,9	0,00005699	0,0003989
λ 480,9 — λ_1 474,8	0,00008296	0,0005807

Man hat also im entsprechenden Falle nur den gefundenen Extinctionscoëfficient statt mit dem eigentlichen Absorptionsverhältniss mit der in der letzten Tabelle für die benutzte Region angegebenen Zahl zu multipliciren um den Titer in Bezug auf Sauerstoff oder Eisen zu erhalten.

Der Verfasser führt schliesslich noch als Belege mehrere Bestimmungen mittelst spectralanalytisch auf ihren Gehalt geprüfter Cha-

mäleonlösung im Vergleich zu gewichtsanalytisch ermittelten Zahl die eine sehr gute Uebereinstimmung zeigen.

Zur Erzeugung von Jodidbeschlägen, wie sie von Bunser erst als Erkennungsmittel der einzelnen Metalle vorgeschlagen ' sind, hat E. Haanel**) eine neue Art der Anwendung der Jod' stoffsäure angegeben und Wheeler und Lüdeking***) hab im übrigen gleicher Weise des Operirens die Jodwasserstoffsäure Jodtinctur ersetzt.

Man bedient sich an Stelle der Löthrohrkohle kleiner Tä aus Gyps, die in bekannter Weise aus gebranntem, mit Wass gerührtem Gyps gegossen werden. Auf diese bringt man die zu suchende Substanz, befeuchtet sie mit einem Tropfen Jodwasserstc oder Jodtinctur und erhitzt mit der Oxydationsflamme. Die verflüchtigen sich und bilden ausserhalb der Flamme charakteri Beschläge, deren Farbe in den einzelnen Fällen im wesentlich der von Bunsen angegebenen übereinstimmt.

Die Verfasser theilen ausserdem noch folgende von Bunsei beobachtete Jodidbeschläge mit:

Silber kalt schwach graugelb, heiss hellgelb, nahe der Pr

Wismuth chocoladebraun, in der Nähe der Probe röthlicl

Kobalt grünlich braun mit grünen Ecken; der braune B verschwindet, namentlich beim Behauchen, es bleibt ein s grünlicher Anflug.

Molybdän gibt auf diese Weise einen tief ultramarinblau schlag, welcher ein beständiges Oxyd ist.

Wolfram schwach grünlichblauer Beschlag nahe der Prob

Kupfer weisser Beschlag.

Zur Beobachtung der weissen Beschläge muss man als Unterlag verwenden, oder die Gypstäfelchen erst anrussen.

Die Anwendung der Reductionsflamme beim Erzeugen der Be würde Störungen durch den sich ausscheidenden Russ ergeben.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift 5, 362.

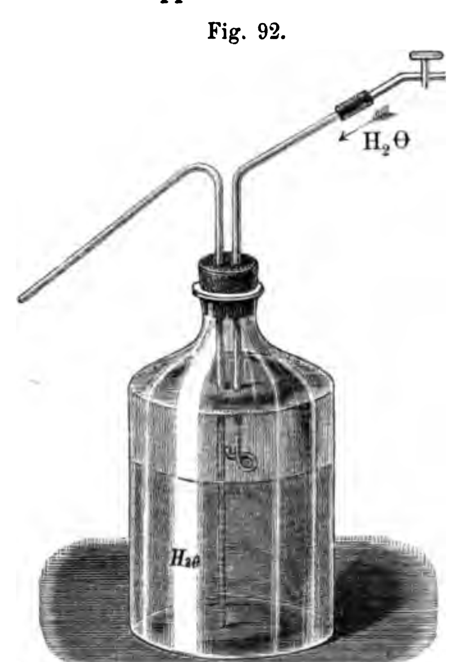
**) Transact. of the royal society of Canada, Vol. I. (Angeführt in folgenden Citat angegebenen Abhandlung).

***) Chem. News 51, 88. (Die Verfasser scheinen Bunsen's Abh nicht gekannt zu haben).

Ein einfaches Verfahren zwei Flüssigkeiten über einander zu schichten hat A. Handl*) angegeben. Es beruht darauf, dass man die specifisch schwerere Flüssigkeit unter die leichtere bringt, und zwar bedient sich der Verfasser zu diesem Zwecke eines Hebers, der durch einen Kautschukschlauch mit einem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasrohre verbunden ist. Man füllt den Heber mit der schwereren Flüssigkeit, schliesst ihn mit einem auf den Kautschukschlauch drückenden Quetschhahn, taucht ihn in die schwere Flüssigkeit und führt die Spitze des Glasrohres auf den Boden des Gefässes, welches die leichte Flüssigkeit enthält; öffnet man nun den Quetschhahn, so fliesst die schwere Flüssigkeit aus und hebt die leichtere, ohne sich mit ihr zu mischen, in die Höhe.

Einen Apparat zum Auswaschen mit Wasser nicht mischbarer Flüssigkeiten hat M. Goldstein**) angegeben. Derselbe ist in Fig. 92 abgebildet und aus der Zeichnung ohne Weiteres verständlich. Der Zufluss des Wassers muss unter einigem Druck geschehen, um die Flüssigkeit aufzuwirbeln.

Fig. 92.



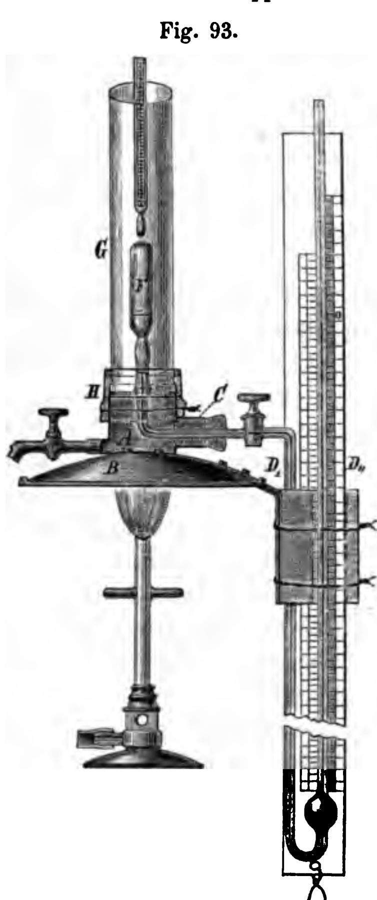
Für Flüssigkeiten, welche leichter sind wie Wasser, ist die in der Figur angegebene Stellung der beiden Röhren die richtige. Sollen specifisch schwerere Flüssigkeiten ausgewaschen werden, so muss das Einflussrohr bis fast auf den Boden reichen, das Ausflussrohr dagegen bis in die obere Schicht heraufgezogen werden.

Ein Vaporimeter hat G. Th. Gerlach***) zunächst für die Ausführung seiner Untersuchungen über das Glycerin construirt. Es hat

*) Zeitschrift für Instrumentenkunde **4**, 59.
) Chem. Centralblatt [3. F.] **14, 805.
***) Die chemische Industrie 1884 Nr. 9; vom Verfasser eingesandt.

aber jedenfalls eine viel allgemeinere Anwendbarkeit, indem es, w
von Wollny*) beschriebene, gestattet, die Dampfspannung der be
den Substanz sowohl unter als auch über dem Siedepunkte de
zu bestimmen. Der Apparat ist in Fig. 93 abgebildet.

Fig. 93.



Das Vaporimetergestell
aus einer Hülse A von Kupfe
Neusilber, welche auf dem T
aus gleichem Metall aufgenie
In die Oeffnung C ist das ge
Glasrohr D_1 $D_{,,}$ mit einem G
stopfen befestigt. In die H
ist ein Glascylinder G eingese
mit derselben durch einen Kau
ring dicht, aber doch so verb
dass G leicht abgenommen
kann. Ein schmaler, konisch
tallring H drückt den Gum
fest an G an.

A und G bilden so zus
den Behälter, in dem das n
zu untersuchenden Flüssigke
füllte Fläschchen F erhitzt wi
diesem Behufe füllt man G mi
Flüssigkeit von geeignetem
punkt, Wasser, Glycerin, Oel
rin etc. Nach Beendigung de
suches kann diese Flüssigkeit
den Hahn an A wieder abg
werden.

Dieses Erhitzungsgefäss h
Vorzug, dass man die Da
wicklung etc. stets direct ve
kann.

Zur Bestimmung der Temperatur hängt man das Thermom
in das Bad ein, dass es das Fläschchen F unmittelbar berührt.

In der Röhre D_1 $D_{,,}$ ist am tiefsten Punkte eine kugelförmi
weiterung angebracht, die etwa die Hälfte des Quecksilbers au

*) Diese Zeitschrift **24**, 206.

Vaporimeterfläschchen aufnehmen kann und es so möglich macht, dass im Vaporimeterfläschchen ein möglichst grosser Dampfraum entsteht. Auf diese Weise wird nämlich der schädliche Einfluss, den die immer in der Flüssigkeit vorhandene geringe Quantität von Luft ausübt, möglichst verringert. *) Um diese von vorn herein soweit wie möglich auszuschliessen, empfiehlt Gerlach erst das Vaporimeterfläschchen mit etwas der zu untersuchenden Flüssigkeit gut umzuschwenken und dann erst das Quecksilber einzugiessen, und zwar genau bis zu der Verengerung im Halse des Vaporimeterfläschchens, so dass man jedesmal gleich viel anwendet, hierauf wird die Flüssigkeit mit einer fein ausgezogenen Röhre ganz abgesaugt, das Fläschchen dann über dem Quecksilber ganz mit der zu untersuchenden Flüssigkeit angefüllt und bleibt nun so lange stehen, bis keine Luftblasen mehr entweichen. Erst dann wird das Rohr D_1 $D_{\prime\prime}$ eingesetzt.

Weil dabei nun immer eine gewisse Quantität der betreffenden Flüssigkeit in dieses Rohr gelangt und bei den späteren Messungen auf der Quecksilbersäule stehend einen gewissen Druck ausüben würde, hat Gerlach in dieser Röhre einen Glashahn eingefügt, den man beim Füllen ganz herausnimmt, so dass unter allen Umständen nur das Stück der Röhre bis zu dem Hahn sich mit Flüssigkeit füllt. Für diese sich stets gleich bleibende kleine Menge braucht man keine besondere Correctur anzubringen.

Schliesslich weist der Verfasser noch darauf hin, dass wenn man nicht nur den Siedepunkt bei Atmosphärendruck bestimmen will, sondern auch die Dampfspannung bei anderen Temperaturen, der Nullpunkt der Theilung nicht mehr mit dem Stande des Quecksilbers im Vaporimeterfläschchen zusammenfällt, denn wenn die ein- für allemal sich gleichbleibende Quecksilbermenge nicht den Nullpunkt der Scala erreicht, sondern nur bis zu einem anderen Punkt, z. B. dem Theilstrich 500 gelangt, so muss doch die dem Quecksilberfaden 0—500 entsprechende Quecksilbermenge noch in dem Fläschchen F geblieben sein. Der Verfasser schlägt vor gleich bei der Anfertigung jedes Instrumentes eine Correctur zu bestimmen,

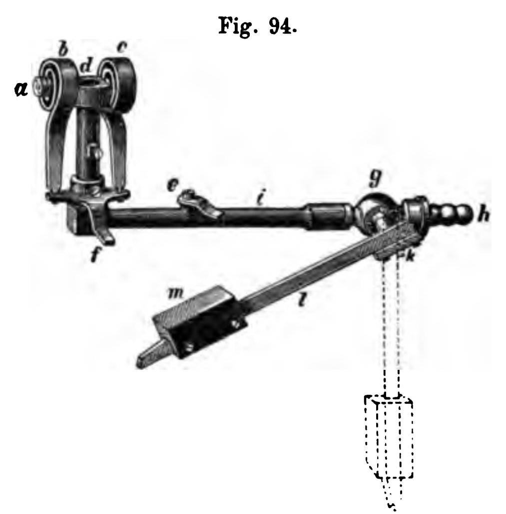
*) Wenn man, wie es der Zweck des Vaporimeters ist, die Spannung des gesättigten Dampfes bestimmen will, muss immer noch ein Theil der Flüssigkeit als solche vorhanden bleiben, je grösser aber der von den Dämpfen eingenommene Raum ist, einen um so kleineren Bruchtheil des Dampfvolumens nimmt die in der Flüssigkeit gelöst gewesene, sämmtlich frei werdende Luft ein, und um so geringer ist in Folge dessen ihr Einfluss auf den Gesammtdruck.

die angibt, um wie viel *mm* das Quecksilber in F höher steht nur der Punkt 500 statt 0 erreicht wird, und danach bei jed lesung den Nullpunkt der Messung zu corrigiren.

Bei seinen Beobachtungen am Glycerin fand der Verfasser e den Siedeverzügen etc. verwandte Eigenschaft dieser Flüssigkeit, sich auch wohl bei anderen Substanzen finden dürfte, nämlich ei wissen Widerstand trotz der Temperaturerhöhung die der Flü für die betreffende Temperatur zukommende Spannung anzunehm diesen Fällen konnte die richtige Dampftension immer hervor werden durch Saugen an dem oberen Ende von D,,.

Einen Gasbrenner mit Selbstverschluss hat Julius Sch beschrieben. Die an der Lampe angebrachte Vorrichtung hat den den Gashahn im Falle eines zufälligen Erlöschens der Flamme thätig zu schliessen und besteht aus zwei Spiralen b und c aus verschiedenen Metallen, welche dicht neben der Brenneröffnung gebracht sind und sich beim Erwärmen aufwinden, beim Erkalten zusammen rollen. Sie drehen dadurch einen seitlichen Arm f, de Erwärmen senkrecht zur Gaszuflussröhre steht, beim Erkalten mit derselben, so d mit einem Gewicht schwerter Hebelarm während des Brennen diesen seitlichen A halten wurde, bei löschen der Lampe fällt und den H schliesst. Figur 9 die nähere Einrichtu Vorrichtung.

Fig. 94.



Robert Muenc der dieselbe Vorr unter dem Namen Koch'sche Lamp schreibt, empfiehlt namentlich dazu, um am Anfang der in einen ganzen Arbeitsrau

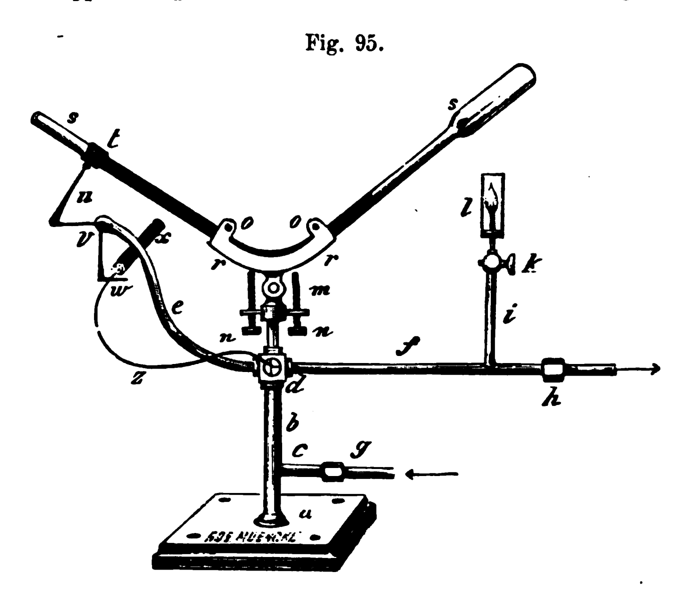
*) Chemisches Centralblatt [3. F.] **15**, 18.

) Dingler's polytechn. Journal **258, 407; vom Verfasser einges

renden Gasleitung angebracht zu werden und diese im ganzen abzuschliessen, wenn der Haupthahn zugedreht wird. Auf diese Weise lässt sich die Gefahr vermeiden, dass beim Oeffnen des Haupthahnes aus etwa vorher nicht geschlossenen Hähnen des Arbeitsraumes unbemerkt Gas ausströmt und zu Explosionsgefahr Veranlassung gibt.

Muencke beschreibt dann einen zu dem gleichen Zwecke bestimmten Apparat eigener Construction. Derselbe ist in Figur 95 ab-

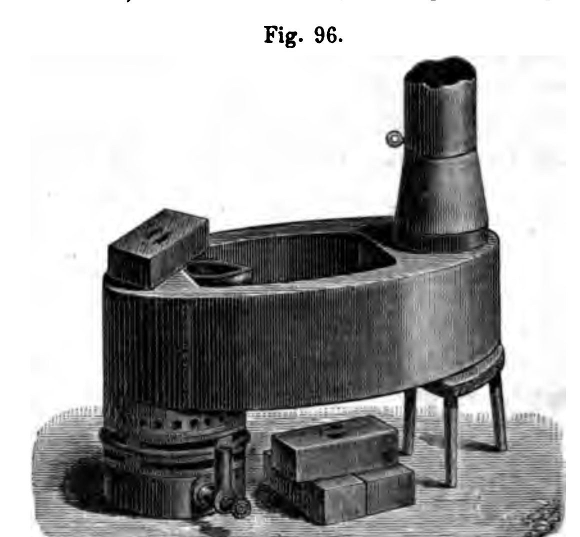
Fig. 95.



gebildet und besteht aus einem stumpfwinkelig gebogenen, am einen Ende erweiterten, zum Theil mit Quecksilber gefüllten Glasrohre s s, das auf einer leicht drehbaren Unterlage o o liegt. Unter dem Endgefäss des einen Schenkels kann ein kleines Flämmchen i entzündet werden, welches die Luft in der Glasröhre erwärmt und das Quecksilber in den anderen Schenkel treibt, diesen so schwerer macht und zum Niedersinken bringt. In dieser Stellung kann dasselbe vermittelst der Hebelvorrichtung t u v w das an dem Hahn d vermittelst des Armes z befestigte Gewicht x tragen und so den Hahn offen halten. Erlischt i, so kühlt sich die Luft in dem darüber befindlichen Schenkel ab, das Quecksilber steigt in diesen und klappt das Rohr nach dieser Seite nieder, x fällt herab und schliesst d und damit die ganze Leitung.

Eine neue Form eines Gasmuffelofens beschreibt Walte Brown.*) Derselbe besteht, wie Figur 96 zeigt, aus einem Gast und einem kastenartigen, r Schornstein ver nen Raume, obere Oeffnun feuerfesten Zie nen bedeckt kann. Im Inne findet sich übe eigentlichen Bo auf 4 keilf Stückchen von festem Ton aufg zweiter Boden welchen die A scherben, res die Capellen werden, von denen immer mehrere auf einmal in den Ofen ge werden können. Die zu erhitzenden Körper werden ganz dire der Flamme umspült, welche, wenn das Gas in starkem Strom z und die obere Oeffnung dicht bedeckt ist, reducirend wirkt, die auch durch Verminderung des Gaszutritts und durch etwas w Auseinanderlegen der Decksteine, so dass von oben her Luft ei kann, in eine oxydirende verwandelt werden kann.

Fig. 96.



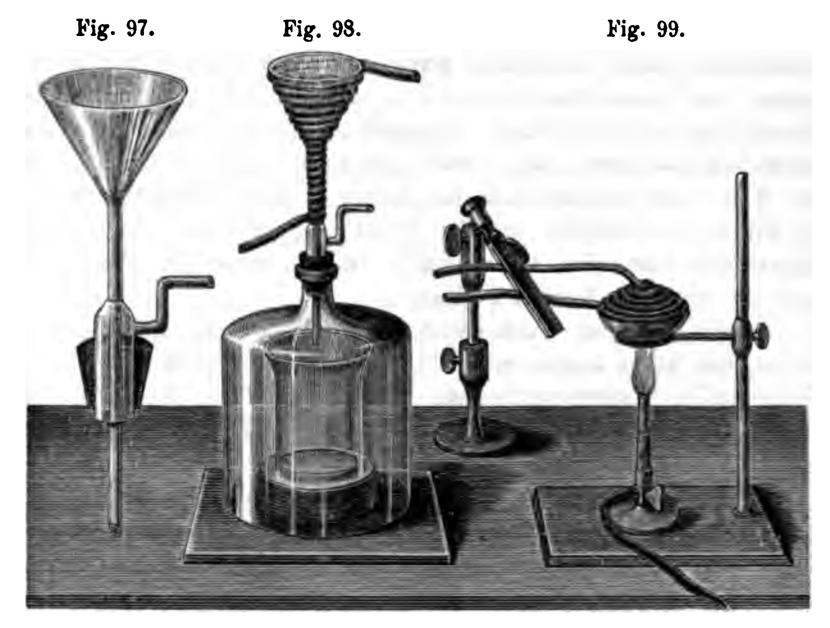
Zwei kleine Laboratoriumsapparate, welche R. Richter** gegeben hat, sind in Fig. 97, 98 und 99 dargestellt.

Figur 97 stellt einen Saugtrichter zum Filtriren unter vermin Druck dar, dessen Vortheil darin besteht, dass man ihn mit Hülf einfach durchbohrten Korkes auf das Gefäss, in das filtrirt werde aufsetzen kann. Figur 98 zeigt denselben Saugtrichter mit einer Sc von dünnem Bleirohr umwickelt, welche dazu bestimmt ist, n durchgeleiteten Dampfes den Trichter sammt Inhalt zu erhitzen, s er als Heisswassertrichter benutzt werden kann. Die in der Fig

*) Chemical News **49**, 108.

) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **28, 309.

Fig. 97. Fig. 98. Fig. 99.



gedeutete, als Recipient dienende Flasche ohne Boden, gestattet direct auch in Bechergläser, überhaupt weite Gefässe, zu filtriren. Figur 99 zeigt eine Vorrichtung zum Sublimiren von Substanzen, bei denen zur Verdichtung Abkühlung erforderlich ist. Diese wird dadurch hervorgerufen, dass die zur Verdichtung des Sublimates bestimmte Uhrschale mit einer Spirale aus dünnem Bleirohr bedeckt ist, durch welches man in diesem Falle kaltes Wasser fliessen lässt.

Leicht lösliche und leicht flüchtige Filter bringt F. A. Gooch*) in Vorschlag, um in solchen Fällen, wo bei der weiteren Behandlung der Niederschläge die gewöhnlichen Filter etwa dadurch, dass sie von den Agentien angegriffen werden, stören, die Filtersubstanz entfernen zu können.

Eine für solche Fälle recht geeignete Substanz ist das Anthracen, da dasselbe in Wasser, wässrigen Lösungen der Salze, Alkalien und Säuren (mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure) unlöslich ist, sich in Lösungsmitteln wie Benzol, Aether, siedendem Alkohol, Schwefelkohlenstoff etc., die auf die meisten gewöhn-

*) Proceedings of the American Academy of arts and siences 1885, pag. 390; vom Verfasser eingesandt.

lich vorkommenden Niederschläge ohne Einwirkung sind, leicht lö
ausserdem gestattet, hinreichend poröse und doch dichte Filter
stellen. Zu diesem Zwecke befeuchtet man das Anthracen mit
Alkohol um es durch Wasser benetzbar zu machen, schlämmt
Wasser auf und giesst diese Emulsion in einen Tiegel mit durch
tem Boden, auf dem sich dann das Anthracen ganz in derselben
als Filtrirschicht absetzt, wie der Asbest bei der früher von G
angegebenen Form der Asbestfilter.*) Die Benutzung des Filt
auch eine in jeder Hinsicht analoge.

Ist das auf diese Weise erhaltene Filter noch nicht dicht
so löst man etwas Anthracen in heissem Alkohol und fällt es
Eingiessen in Wasser wieder aus. Giesst man diese, das Ant
nun in viel feinerer Form enthaltende Flüssigkeit auf das noch zu
Filter, so kann man es, je nachdem man eine mehr oder wenige
Schicht des feinen Anthracens sich absetzen lässt, beliebig dicht m

Nach dem Filtriren kann man das Athracen entweder dur
lindes Erhitzen verflüchtigen, oder durch Benzol etc. lösen.
empfiehlt Gooch den Tiegel in ein Becherglas mit dem Lösung
zu stellen und dann die Flüssigkeit, die man nunmehr auf den N
schlag wirken lassen will, zuzufügen.

Die Anthracenlösung schwimmt dann auf der wässrigen Lösun
kann z. B. durch ein nasses Papierfilter leicht von der wässrigen F
keit getrennt werden. Hat sich der fragliche Niederschlag nicht
gelöst, so kann man das Anthracen von dem nun auf dem Papi
verbleibenden Rückstand trennen, indem man nach Entfernun
wässrigen Lösung etwas Alkohol zufügt, der das Wasser aus den
poren vertreibt und das Papier nun für die Athracenlösung durc
macht.

Die Kautschukröhren, Stopfen etc. erleiden bekanntlich a
Luft eine gewisse Veränderung, bei der sie ihre Elasticität ve
und auch bezüglich ihrer Consistenz etc. eine von dem normal
stande wesentlich verschiedene Beschaffenheit annehmen. C. A. I
hardt**) hat nun darauf hingewiesen, dass derartig veränderter
schuk viel mehr Sauerstoff enthält, als normaler, so dass in der
des aufgenommenen Sauerstoffes ein Maass für den Grad des Verd
seins erblickt werden könne.

*) Vergl. diese Zeitschrift **19**, 333.

) Moniteur scientifique [3. Série] **14, 31.

Die Oxydation geht um so rascher vor sich, je aufnahmefähiger für Sauerstoff und je weniger glatt die Oberfläche ist. Viele Körper, z. B. Oele, Alkalilaugen, greifen die Oberfläche in dem Maasse an, dass der Kautschuk in relativ kurzer Zeit verdirbt. Auch ein Ueberschuss des Schwefels beim Vulkanisiren ist schädlich, da sich aus demselben Schwefelsäure bilden soll, welche den Kautschuk angreift.

Ueber einen anderen Uebelstand, den überschüssiger, respective in freiem Zustande vorhandener Schwefel mit sich bringen kann, macht Limousin*) Mittheilung.

Derartiger Schwefel kann zur Ursache von Explosionen werden, wenn er sich im Innern eines Schlauches befindet, der bei der Darstellung von Sauerstoff zur Verbindung des Entwicklungsgefässes mit dem Gasometer dient. Er kann sich nämlich unter Umständen mit dem heissen Sauerstoff und mitgerissenen kleinen Theilchen von chlorsaurem Kali entzünden. Der Verfasser empfiehlt deshalb neue Kautschukschläuche vor der Verwendung zu diesem Zwecke erst auszukratzen und dann zu waschen.

Die Borsäure hat A. Guyard**) zur Benutzung in der Alkalimetrie empfohlen, da sich dieselbe sehr leicht durch Umkrystallisiren rein erhalten und durch Glühen wasserfrei machen lässt, so dass man die Säure nur direct in der erforderlichen Menge abzuwägen, zu lösen und auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen braucht, um die titrirte Lösung darzustellen. Als Indicator soll Hämatoxylin verwandt werden.

A. Levin***) wendet gegen diesen Vorschlag ein, dass die Erkennung des Endpunktes auch bei Anwendung von Hämatoxylin eben so wenig sicher gelinge, wie bei Lackmus oder einem der anderen neuerdings vorgeschlagenen Indicatoren, so dass aus diesem Grunde die Borsäure für den genannten Zweck unbrauchbar sei.

Um bei der Aufbewahrung der Lackmustinctur die Bildung von Schimmel zu vermeiden, schlägt Richard Kissling†) vor, derselben etwas salicylsaures Natron zuzusetzen, oder statt dessen an Stelle der sonst zur Neutralisation benutzten Schwefelsäure Salicylsäure zu verwenden.

---

*) Deutsch-Amerikanische Apotheker-Zeitung **5**, 80.

) Bulletin de la société chimique de Paris **40, 422.

***) Repertorium der analytischen Chemie **4**, 5.

†) Chemiker-Zeitung **8**, 324.

B. Balli*) theilt hierzu mit, dass er seit länger als 2 J die Salicylsäure in der eben besprochenen Weise zum Neutralisire Lackmustinctur benutzt hat. Die Tinctur hielt sich in einer verstöp Flasche 10 Monate lang unverändert, bedeckte sich aber dan Schimmel. Es wurde filtrirt, doch bildete sich am nächsten wiederum Schimmel. Auch ein Zusatz von etwas salicylsaurem N konnte die Schimmelbildung nicht verhindern. Als die Lösung nun nach erneutem Filtriren etwa 5 Minuten gekocht wurde, b sich innerhalb zweier Monate kein neuer Schimmel. Veränderun Farbe der Lösung oder ein Fäulnissgeruch war bei dem Auftrete Schimmels nicht wahrzunehmen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

E. Hintz.

Ueber den Nachweis des Wasserstoffhyperoxyds. Die von Schönbein**) entdeckte, ebenso empfindliche als charakteristisch action auf Wasserstoffhyperoxyd mittelst Jodkalium- oder Jodzink und Eisenvitriols erfordert Neutralität der Lösung. Durch Anwes freier Säure wird sie erheblich beeinträchtigt und bleibt in stark s Lösung, sowie wenn sehr wenig Wasserstoffhyperoxyd zugegen ist, lich aus.

Moritz Traube***) hat nun gefunden, dass die Reaction in sehr sauren Lösungen nichts von ihrer Empfindlichkeit einbüsst, eine geringe Menge Kupfervitriol zugegen ist. Fügt man zu 6- einer auch nur Spuren von Wasserstoffhyperoxyd enthaltenden L etwas Schwefelsäure und Jodzinkstärke, dann 1 bis höchstens 4 Tr einer 2procentigen Lösung von Kupfervitriol und zuletzt etwas 1/ centige Eisenvitriollösung, so tritt sofort oder nach einigen Sec Bläuung ein.

Ein wesentlicher Vorzug dieser Reaction liegt darin, dass sie der wenigen ist, mittelst deren man Spuren von Wasserstoffhype auch in sauren Lösungen nachweisen kann. Man erspart dadurc

*) Chemiker-Zeitung **8**, 1766.
) Diese Zeitschrift **1, 9.
***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 1062.

bei anderen Methoden nöthige und zeitraubende vorherige Neutralisiren der Flüssigkeit, welches überdies, wenn viel Säure zugegen ist, mit beträchtlicher, die Empfindlichkeit der Reaction schwächender Verdünnung der Lösung und sogar mit Zerstörung des Wasserstoffhyperoxyds durch die bei der Neutralisation frei werdende Wärme verknüpft ist.*) Die Reaction ist anwendbar selbst bei Gegenwart von sehr viel Säure, z. B. von Schwefelsäure, die mit nur 2 Volumen Wasser verdünnt ist. Ist die Schwefelsäure noch concentrirter, so muss die Lösung verdünnt werden, da sie anderenfalls schon an sich (auch bei Abwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd) die Jodzinkstärke bläut. Ist die auf Wasserstoffhyperoxyd zu prüfende Flüssigkeit alkalisch, so wird sie einfach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Bei der eben beschriebenen Reaction muss der sauren Wasserstoffhyperoxydlösung zunächst Jodkalium- oder Jodzinkstärke, hierauf die Kupfervitriollösung und erst zuletzt die Eisenoxydullösung zugefügt werden. Setzt man die Kupfervitriollösung erst nach der Eisenvitriollösung hinzu, so bleibt die Bläuung aus. In diesem Fall ist nämlich das Wasserstoffhyperoxyd durch das Eisenoxydulsalz bereits gänzlich zerstört, ehe das Kupfersalz in Wirksamkeit treten kann. Die Bläuung tritt in saurer Lösung nur dann ein, wenn Kupfervitriol und Eisenvitriol gleichzeitig auf Wasserstoffhyperoxyd und Jodzinkstärke einwirken.**)

Man hat bisher angenommen, dass sich lösliche Jodmetalle mit schwefelsaurem Kupferoxyd stets unter Ausscheidung von Kupferjodür und Jod umsetzen. Dieser Vorgang findet jedoch nach den Versuchen Traube's***) in sehr verdünnter Lösung nicht statt, da sich hier lös-

*) Um saure, Wasserstoffhyperoxyd enthaltende Flüssigkeiten verhältnissmässig bequem und rasch zu neutralisiren, wendet Traube folgendes Verfahren an:

Nachdem man der Lösung etwas schwefelsaures Zinkoxyd als Indicator zugesetzt hat, fügt man kohlensaures Natron bis zur eintretenden Trübung (durch ausgeschiedenes kohlensaures Zinkoxyd) hinzu. Der Neutralisationspunkt wird dann, selbst wenn man etwas mehr kohlensaures Natron zugefügt hat, nicht überschritten, so lange nicht alles Zink ausgefällt ist.

**) Das Wasserstoffhyperoxyd wird also auch in saurer Lösung durch Eisenvitriol sofort zerstört. Schönbein suchte irriger Weise das Ausbleiben der Bläuung der Jodkaliumstärke durch Wasserstoffhyperoxyd und Eisenvitriol in saurer Lösung durch die Annahme zu erklären, dass Wasserstoffhyperoxyd durch Säuren vor der Einwirkung des Eisenvitriols geschützt werde.

***) Dessen Abhandlung „über Kupferjodid", Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 1064.

liches Kupferjodid ohne Ausscheidung von Jod bildet. Aus diese
lichen Kupferjodid wird Jod erst auf Zusatz von Wasserstoffhyp
und schwefelsaurem Eisenoxydul frei, und zwar nicht nur in neu
sondern auch in saurer Lösung. Auf Bildung dieses Kupferjodids l
der Einfluss des Kupfervitriols bei dem Nachweis von Wasserstoff
oxyd in saurer Lösung mittelst Jodzinkstärke und Eisenvitriols. S
verständlich darf bei der angegebenen Prüfungsmethode nur sehr
Kupfervitriollösung zugesetzt werden, da eine grössere Menge des K
salzes aus Jodzinkstärke schon an sich Jod ausscheidet und di
bläut. Bei strenger Beobachtung der oben angegebenen Vorschri
jedoch die beschriebene Reaction eine sichere Prüfung auf Wasse
hyperoxyd erlauben.

Ein Verfahren zur Trennung des Zinks von allen Metallen
Gruppe theilt W. Hampe*) mit.

Der Verfasser empfiehlt als bequemes Verfahren zur Scheidu
Zinks von Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan und Aluminium die l
führung der Metalle in ameisensaure Salze und Behandlung der I
mit Schwefelwasserstoff. Während das Zink vollständig ausgefällt
sollen mit demselben sich Mangan und Aluminium, wie auch N
Kobalt und Eisen nicht niederschlagen, vorausgesetzt, dass die I
eine genügende Menge freier Ameisensäure enthält (mindestens 15—
Säure von 1,2 specifischem Gewicht auf 250—500 *cc* Flüssigkeit
jene Metalle in nicht zu grosser Menge vorhanden sind. Ander
scheiden sich mit dem Schwefelzink zuweilen Spuren von fremden Sch
metallen aus, deren Gegenwart sich sofort an einer röthlich-br
Färbung des Niederschlags erkennen lässt. Am leichtesten fällt
Eisen mit, schwieriger Nickel und Kobalt. Diese Beimengunge
quantitativ nur sehr gering. Um dieselben gänzlich zu beseitige
man den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag in Salpeter
übersättigt zuerst mit Ammoniak, dann mit Ameisensäure und fällt
mals mit Schwefelwasserstoff. Eine solche — durchaus nicht i
nöthige — Wiederholung der Trennung würde der Methode ihre w
lichsten Vorzüge rauben, wenn man nicht ein Mittel besässe, das Sch
zink rasch und leicht filtrirbar zu machen. Zu dem Ende leitet H
in die heisse Lösung Schwefelwasserstoff ein; das Schwefelzink
dann als körniger Niederschlag gefällt, der sich rasch und klar fil

*) Chemiker-Zeitung 9, 543; vom Verfasser eingesandt.

und auswaschen lässt. Als Waschflüssigkeit benutzt man Schwefelwasserstoffwasser, dem etwas ameisensaures Ammoniak und Ameisensäure zugesetzt ist.

Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse Lösung schlägt sich etwas Schwefelzink*) an der Glaswand so festhaftend nieder, dass solches nicht abgerieben werden kann. Man löst diesen Hauch von Schwefelzink nach dem Ausspülen des Glases in etwas Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit derjenigen des Hauptniederschlages, wenn die Fällung wiederholt werden muss. Ist dies nicht nöthig, oder liegt eventuell die zweite Fällung vor, so versetzt man die salpetersaure Lösung jenes Restes von Schwefelzink mit Ammoniak und Schwefelammonium, dann mit Ameisensäure bis zur sauren Reaction und giesst nunmehr auf das Filter zu dem bereits ausgewaschenen Niederschlage.

Nach dem Trocknen erscheint das Schwefelzink nicht hornartig und spröde, wie das aus essigsaurer Lösung gefällte, sondern mehlig; es lässt sich somit leicht vom Filter abreiben, ohne dass dabei Verlust durch Verspringen zu befürchten wäre.

Hampe hat das eben besprochene Verfahren auf Zinkblenden angewandt, deren Gehalt er gleichzeitig in der gewöhnlichen Weise ermittelte.

Bei diesen Versuchen wurde das Filtrat von der Schwefelwasserstofffällung eingedampft, mit Ammoniak übersättigt und nun der entstandene Niederschlag durch Zusatz von Ameisensäure gelöst. Bei den einzelnen Versuchen wurden dann weiter verschiedene Mengen von Ameisensäure hinzugefügt. Die Fällungen mit Schwefelwasserstoff sind, mit Ausnahme von No. 1, in heisser Lösung erfolgt und sämmtlich nur einmal vorgenommen. Das Schwefelzink wurde im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen und dann auf Reinheit geprüft.

	Abgewogene Zinkblende.	Freie Ameisensäure.	Niederschlag durch Schwefelwasserstoff			Zinkgehalt der Blende.		Differenz.
			Gewicht.	Gehalt an FeS	Gehalt an Zn	Neues Verfahren.	Altes Verfahren.	
1.	1,0788 g	10 cc	0,9285 g	0,0018 g	0,62080 g	57,54 %	57,70 %	—0,16 %
2.	1,2200 „	10 „	0,8662 „	0,0017 „	0,57912 „	47,47 „	47,44 „	+0,03 „
3.	1,0210 „	15 „	0,8701 „	—	0,58289 „	57,09 „	57,30 „	—0,21 „
4.	0,8560 „	20 „	0,7293 „	—	0,48856 „	57,08 „	57,30 „	—0,22 „
5.	1,0868 „	30 „	0,7374 „	—	0,49398 „	45,45 „	45,60 „	—0,15 „

*) Etwa 1 *mg*.

Man sieht aus obigen Versuchen, dass ein Ueberschuss a Ameisensäure (specifisches Gewicht 1,2) von 10 *cc* nicht ausgerei eine Mitfällung von Eisen gänzlich zu verhindern, wohl aber ein schuss von 15 *cc* und mehr.

Die Ursache des Verlustes von etwa 0,2 % zu ergründen, sich Hampe vor.

Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Mang Spiegeleisen, Ferromanganen und Erzen. W. Dittmar*) l kanntlich empfohlen, den Chromeisenstein mit einem geschmolze menge aus 2 Theilen Boraxglas und 3 Theilen kohlensaurem Na im Platintiegel aufzuschliessen und so unter Mitwirkung des at rischen Sauerstoffs das Chrom in chromsaures Alkali überzuführ

Wilhelm Kalmann und Alois Smolka**) versuchten ganz derselben Weise das Mangan zu Mangansäure zu oxydir Schmelze in einer mit Schwefelsäure angesäuerten Eisenvitriollösu bekanntem Gehalte aufzulösen und aus der Menge des von de ganate oxydirten Eisenvitriols den ursprünglichen Mangangehalt rechnen. Als die Verfasser jedoch ein Spiegeleisen von bek Mangangehalt der eben angedeuteten Behandlung unterzogen, z sich, dass obige Erwartungen nicht zutrafen. Schon die dunk grüne Schmelze hatte nicht die charakteristische Farbe eines Mang von der Eisenvitriollösung wurde sie zwar gelöst, aber die Titrir Chamäleonlösung ergab kaum die Hälfte des thatsächlichen M gehaltes. Bei Wiederholung der Versuche unter verschiedener S dauer fanden die Verfasser — die Bildung eines Manganates setzend — immer zu niedrige Resultate, doch waren sie unter e gut übereinstimmend.

Letzteres Factum bewog die Verfasser zu einem weiteren S der Reaction und zwar unter Anwendung von Manganoxydulox Dasselbe wurde mit Gemengen aus verschiedenen Theilen Boraxgl

*) Dingler's polyt. Journ. **221**, 450. — Diese Zeitschrift **18**, 12

) Sitzb. der K. Akad. der Wissenschaften zu Wien **91, II. Abth., Jahr Januar-Heft; von den Verfassern eingesandt.

***) Dasselbe wurde in bekannter Weise aus Manganchlorür durch Fä kohlensaurem Natron, Waschen und Glühen des Niederschlags dargeste ein Gehalt desselben an kohlensaurem Natron ohne Einfluss war, so wu Auswaschen nur bis zum Verschwinden der Chlorreaction fortgesetzt und Präparate dann der Mangangehalt gewichtsanalytisch zu 70,83 % bestim

kohlensaurem Natronkali, mit Borax allein und mit kohlensaurem Natronkali allein geschmolzen; das Schmelzen wurde im bedeckten, dann im offenen Platintiegel, ohne und unter Umrühren durchgeführt. Die erkaltete Schmelze wurde immer in einer gemessenen Menge einer Eisenvitriollösung von bekanntem Gehalt gelöst und hierauf mit Chamäleonlösung zurücktitrirt; daraus liess sich die Menge des Sauerstoffs berechnen, welche von der beim Schmelzen entstandenen Manganverbindung an den Eisenvitriol abgegeben wurde. Bei so wesentlich modificirten Bedingungen fanden die Verfasser in den einzelnen Schmelzen verschiedene Mengen disponiblen Sauerstoffs und differirten in Folge dessen die verschiedenen Resultate nicht unerheblich. Dagegen oxydirte sich bei Einhaltung bestimmter Bedingungen beim Schmelzen das Mangan gleichmässig.

Diese Bedingungen sind nun folgende:

1. Ein sehr fein gepulvertes Manganoxyduloxyd.

2. Die zwanzigfache Menge eines aus 2 Theilen Boraxglas und 3 Theilen kohlensaurem Natronkali bestehenden Flussmittels.

3. Ein Schmelzen während 15—30 Minuten im bedeckten Tiegel, hierauf während 5 Minuten fortgesetztes Schmelzen unter Umrühren.

Bei Nichteinhaltung dieser Bedingungen ging die Oxydation theils weiter, theils weniger weit.

Im Folgenden ist eine Zusammenstellung der Resultate gegeben, die unter Einhaltung der angegebenen Bedingungen bei Manganoxyduloxyd gefunden wurden, dessen Mangangehalt nach der gewichtsanalytischen Bestimmung 70,83 % betrug.

1 *cc* Chamäleonlösung = 0,002732 *g* Fe = 0,0035125 *g* Fe O.

Gewogene Substanz	Darin enthaltenes Mn	Dem oxydirten Fe O entsprechende *cc* Chamäleonlösung.	Oxydirtes Fe O in Grammen.	Oxydirender Sauerstoff	
in Grammen.				in Grammen.	auf 100 Theile Mn. berechnet.
0,1460	0,103412	64,5	0,226556	0,025173	24,34
0,1545	0,109432	68,5	0,240606	0,026734	24,43
0,2546	0,180333	112,1	0,393751	0,043750	24,26
0,2424	0,171692	107.2	0,376540	0,041838	24,37
0,2357	0,166946	103,4	0,363193	0,040355	24,17
0,1910	0,135285	84,2	0,295753	0,032861	24,29
				Mittel	24,32

Die Schmelze enthielt somit im Mittel aus sechs Bestimmu
100 Theile Mangan 24,32 Theile disponiblen Sauerstoff; dar
hervor, dass während des Schmelzens eine chemische Verbind
standen sein muss, welche auf 6 Aequivalente Mn 5 Aequival
poniblen Sauerstoff enthält, denn diesem Verhältniss entsprec
100 Theile Mangan 24,24 Theile Sauerstoff, während die
24,32 Theile ergeben haben.

Auf diese Thatsache nun, dass bei der angegebenen Aufscl
des Manganoxyduloxyds sich stets ein Oxydationsproduct bildet,
auf 6 Aequivalente Mangan 5 Aequivalente disponiblen Sauers
hält, gründen die Verfasser ihre Methode der Manganbestimmu

Zur Ausführung der Methode sind erforderlich:

1. Ein Flussmittel aus Borax und kohlensaurem Natronka
Bereitung desselben werden 2 Theile Boraxglas und 3 Theile
saures Natronkali in einer Platinschale zusammengeschmolzen,
Masse ruhig fliesst. Die erstarrte, sehr hygroskopische Schme
noch warm in einem eisernen Mörser pulverisirt und dann in ei
schliessenden Pulverglase zum Gebrauche aufbewahrt.

2. Eine Eisenvitriollösung. Etwa 100 *g* Eisenvitriol we
1000 *cc* Wasser gelöst, mit etwas Schwefelsäure angesäuert und
die filtrirte Lösung wird mit circa 100 *cc* reiner, concentrirter S
säure versetzt.

3. Eine Chamäleonlösung, die in gewöhnlicher Weise au
gestellt wird. Am besten entspricht 1 *cc* Chamäleonlösung
0,0025 *g* Eisen. Den Mangantiter der Chamäleonlösung findet m
folgende Ueberlegung:

Je 6 Aequivalente Mn entsprechen 5 Aequivalenten dis
Sauerstoff; diese 5 O können aber 10 FeO, SO_3 oxydiren und ent
10 Fe daher 6 Mn.

Der Mangantiter der Chamäleonlösung berechnet sich aus de
titer nach folgendem Ansatz:

$$\text{Eisentiter} : x = (10 \times 28) : (6 \times 27{,}5).$$

Zur Ausführung der Methode pulvert man die Substanz
Feinste und wägt 0,15—0,30 *g* in einem Platintiegel ab.*)

*) Die Menge bemisst man nach dem Mangangehalt der Subst
Probe soll an Genauigkeit verlieren, wenn mehr als 0,15 *g* Mn in der a
ten Substanz vorhanden ist.

Mangan grössten Theils in Oxyduloxyd überzuführen, breitet man die Substanz gleichmässig am Boden des Tiegels aus, glüht mindestens $^1/_4$ Stunde den offenen Tiegel in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners und beendet schliesslich das Glühen im Gebläse. Nachdem der Platintiegel bedeckt wieder erkaltet ist, wiegt man ungefähr die zwanzigfache Menge von dem gepulverten, oben beschriebenen Flussmittel ein. Man erhitzt nun allmählich, bis der Inhalt des Tiegels in Fluss geräth, wobei namentlich darauf zu achten ist, dass nicht viel an den Deckel spritzt, da sich diese Partien grösstentheils zu Manganat oxydiren und hierdurch ein zu hohes Resultat gefunden werden kann. Ist der Inhalt des Tiegels geschmolzen, so wird der Tiegel weitere 15—20 Minuten über dem voll geöffneten Bunsen'schen Brenner belassen, sodann der Deckel entfernt, der Tiegel schief gelegt und das Schmelzen unter Umrühren mit einem etwa 1 *mm* starken Platindraht noch 5 Minuten fortgesetzt. Hierbei ist besonders Rücksicht darauf zu nehmen, dass kein fester, unaufgeschlossener Rückstand am Boden des Tiegels bleibt.

Inzwischen misst man in 2 Bechergläser genau gleiche Mengen von Eisenvitriollösung ab. Für gewöhnlich reichen 10 *cc* obiger Lösung hin, für sehr manganreiche Substanzen sind dagegen etwa 15 *cc* erforderlich. Man verdünnt nun so weit, dass der nachher in eines der Bechergläser gebrachte Tiegel vollständig von der Flüssigkeit bedeckt wird.

Nachdem der Tiegel erkaltet ist, bringt man ihn sammt Deckel und Rührdraht in eines der Bechergläser, bedeckt dieses sodann mit einer Uhrschale und fügt noch etwas concentrirte Schwefelsäure zu, damit die Lösung der Schmelze rascher von statten geht. Nach ungefähr $^1/_4$ Stunde ist die Schmelze gelöst; man titrirt dann sowohl die unveränderte Eisenvitriollösung, als auch jene, in welcher man die Schmelze aufgelöst hat, mit Chamäleonlösung. Die Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung, multiplicirt mit dem Mangantiter derselben, gibt den Mangangehalt der Probe.

Die Verfasser theilen mehrere Reihen von Manganbestimmungen mit, welche dieselben unter Anwendung von Spiegeleisen, Ferromanganen, Spatheisenstein und Braunstein ausführten.

Die Methode ist nicht anwendbar zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Mangan, desgleichen nicht in solchen Fällen, in welchen das Mangan als Mangansilicat vorliegt. Sie eignet sich dann, wenn durch einfaches Glühen der Probe das Mangan in Manganoxyduloxyd übergeht, der Gehalt an Mangan mindestens 1—2 % beträgt und ferner

in dem Untersuchungsobject ausser Mangan kein anderer Körpe
ten ist, der, wie z. B. Chrom, bei der Aufschliessung in eine
vitriollösung Sauerstoff abgebende Verbindung verwandelt wird.

Ueber die Löslichkeit des Manganferridcyanürs in S
L. M. Deane*) macht darauf aufmerksam, dass sich in R. Fre
qualitativer Analyse, 15. Aufl., p. 150, die Angabe finde, dass
ferridcyanür in Salzsäure und Ammon unlöslich sei, während
nach seinen Erfahrungen beim gelinden Erwärmen in Salzsäure
Verfasser glaubt daher, dass die betreffende Stelle zu berichtige
»Ferridcyankalium erzeugt in Manganoxydulsalzlösungen einen
Niederschlag, welcher in Salzsäure löslich, in Ammon unlöslich

Zur Klarstellung der Thatsachen führte ich einige Versu
welche nachstehende Resultate lieferten:

1. Fügt man zu der Lösung, in welcher der betreffende
schlag gefällt worden ist, einen Ueberschuss an concentrirter
Salzsäure, so löst sich der Niederschlag auch bei Anwendung e
grossen Ueberschusses nicht auf.

2. Erhitzt man die den Niederschlag suspendirt enthalte
sigkeit nach Zusatz von 1—2 Raumtheilen concentrirter Salzsäure
sich eine Einwirkung nicht beobachten, jedenfalls tritt keine vo
Lösung ein. Steigert man den Salzsäurezusatz sehr erheblich un
längere Zeit zum Kochen, so erhält man unter Zersetzung de
schlags eine völlig klare Lösung.

3. Der ausgewaschene Niederschlag verhält sich ebenso.

Die Angaben von R. Fresenius sind somit vollkomme
sofern sie sich auf die übliche Behandlung derartiger Niedersc
ziehen, indem man zu dem gefällten Niederschlage direct Salz
zusetzen pflegt und beobachtet, ob in der Kälte Lösung eintrit

Wenn man an den Angaben von R. Fresenius eine A
anbringen wollte, könnte dieselbe höchstens lauten: »Ferridcy
erzeugt in Manganoxydulsalzlösungen einen braunen Niederschlag
in kalter Salzsäure und Ammon unlöslich ist. Beim Kochen m
grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure löst sich der
schlag unter Zersetzung.«

*) Chem. News **51**, 164.

Eine neue Methode zur Trennung von Nickel und Kobalt theilen M. Jlinski und G. von Knorre*) mit.

Versetzt man eine alkoholische, alkoholisch-wässrige oder essigsaure Lösung von Nitroso-β-Naphtol mit der Lösung eines neutralen oder mit Salzsäure angesäuerten Kobaltsalzes, so bildet sich ein voluminöser, schön purpurrother Niederschlag, welcher gegen Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reductionsmittel im höchsten Grade beständig ist. Die so erhaltene Verbindung ist nach der Formel $[C_{10}H_6O(NO)]_3Co$ zusammengesetzt und als Kobaltinitroso-β-Naphtol zu bezeichnen. Der Gehalt derselben an Kobalt lässt sich mit Hülfe der gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisen, nur beim Erwärmen mit Schwefelammonium wird unter Reduction des organischen Restes Schwefelkobalt gebildet. In rother rauchender Salpetersäure, wie in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kobaltinitroso-β-Naphtol, wird aber durch Wasser anscheinend unzersetzt wieder gefällt. 50 procentige Essigsäure (specifisches Gewicht 1,06) löst den Körper in der Siedehitze in minimaler Menge auf; nach dem Erkalten scheidet sich aber die Verbindung wieder vollständig ab. In starkem Alkohol ist sie beträchtlich, in verdünntem spurenweise, in Anilin und Phenol leicht löslich. Aus der Lösung in Anilin wird die Verbindung durch Salzsäure wieder ausgefällt. Beim Erhitzen verpufft sie, durch Zusatz von Oxalsäure lässt sich aber eine ruhige Veraschung erzielen. Kocht man die Verbindung mit starker Kalilauge, so ist zuerst keine Einwirkung wahrnehmbar, erst bei sehr starker Concentration nimmt die Flüssigkeit eine grüne Färbung an, welche von der Bildung von Nitroso-β-Naphtolkalium herrührt, das sich zum grössten Theil ausscheidet. Beim Verdünnen mit Wasser findet eine Rückbildung der Kobaltiverbindung statt.

Versetzt man eine Lösung des Nitroso-β-Naphtols in 50 procentiger Essigsäure oder eine wässrige Lösung von Nitroso-β-Naphtolnatrium mit einer Nickelsalzlösung, so scheidet sich in der Form eines braungelben Niederschlags Nitroso-β-Naphtolnickel von der Formel $[C_{10}H_6O(NO)]_2Ni$ aus.**) Die so erhaltene Verbin-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 699; von den Verfassern eingesandt.

**) Die entsprechende Kobaltverbindung haben dieselben Verfasser gleichfalls dargestellt; dieselbe entsteht als braunrother Niederschlag, wenn man eine neutrale, wässrige Lösung von Nitroso-β-Naphtolnatrium mit überschüssiger Kobaltsalzlösung versetzt.

dung ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; Salzsäure und
säure entziehen derselben mit Leichtigkeit das Nickel unter Ab
von Nitroso-β-Naphtol, welches bei Gegenwart einer genügend
von Essigsäure in Lösung bleibt. Versetzt man daher eine
Lösung von Nitroso-β-Naphtol mit etwas Salzsäure und darauf
Nickelsalz, so entsteht keine Fällung. Kalilauge zersetzt das N
β-Naphtolnickel allmählich beim Erwärmen.

Aus dem oben beschriebenen Verhalten dieser Kobalt- un
verbindungen gegen Salzsäure ergibt sich für die beiden Metall
Trennungsmethode.

Die Nickel und Kobalt als Sulfate oder als Chloride e
Lösung*) versetzt man mit einigen Cubikcentimetern freier S
man gibt nun zu der erwärmten Flüssigkeit eine heisse Lösung
zu wenig Nitroso-β-Naphtol in 50 procentiger Essigsäure, lässt
derschlag absitzen und prüft nach dem Erkalten, ob bei Zu
neuen Menge von Nitrosonaphtollösung eine weitere Abschei
Kobaltiverbindung stattfindet. Ist die Fällung vollständig, so fi
den Niederschlag nach einigen Stunden ab, wäscht zunächst e
kalter, darauf mit warmer, etwa 12 procentiger Salzsäure aus
Nickel entfernt ist, und schliesslich mit heissem Wasser. Da
derschlag sehr voluminös ist, so sind bei irgend grösseren Me
Kobalt nicht zu kleine Filter anzuwenden; im Uebrigen wäscht
Niederschlag leicht aus. Zu dem trockenen Niederschlag s
einige Messerspitzen krystallisirte, aschenfreie Oxalsäure, sch
Filter und verascht vorsichtig bei allmählich gesteigerter Temp
tarirten Rose'schen Tiegel. Man glüht nun im Wasserstoff
und wägt das metallische Kobalt.***) In dem Filtrate von d
fällung wird das Nickel nach dem Verjagen des grössten T
Essigsäure durch Erwärmen mit Kalihydrat anscheinend quantitat

Nach der Angabe der Verfasser ist es jedoch vorzuziehe
und Kobalt in einem aliquoten Theil der Lösung gemeinschaftli
Kalihydrat auszufällen, ferner in einem anderen Theil der Lö

*) Eisen und Chrom dürfen nicht zugegen sein; den Einfluss an
talle haben die Verfasser zur Zeit noch nicht erforscht.

**) Zweckmässig lässt man das Wasserstoffgas vor dem Eintritt in
durch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre hindurchgehen.

***) Die Bestimmung der Kobaltiverbindung auf gewogenem Filter
Verfassern keine befriedigenden Resultate.

Kobalt, wie oben beschrieben, abzuscheiden und das Nickel aus der Differenz zu bestimmen.

Die von den Verfassern nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen von Kobalt ergaben sehr zufriedenstellende Resultate.

Die Empfindlichkeit der Reaction lässt sich auf Grund folgender Versuche beurtheilen:

1. Nach G. Vortmann*) lieferte 1 *cc* einer Kobaltlösung, 0,000059 *g* Co enthaltend, mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure versetzt, erst nach einer halben Stunde eine deutliche Trübung und nach 2 Stunden einen schwachen Niederschlag des Fischer'schen Salzes. 1 *cc* derselben Lösung, mit etwas Essigsäure und Salzsäure versetzt, ergab auf Zusatz einiger Tropfen einer essigsauren Nitrosonaphtollösung sofort eine ziegelrothe Trübung, nach einigen Minuten eine rothe Fällung.

2. 5 *cc* derselben Lösung (0,000295 *g* Co), mit 5 *cc* Nickellösung (0,0295 *g* Ni) versetzt, zeigten nach Zusatz von salpetrigsaurem Kali und Essigsäure selbst nach 3 Stunden keine Trübung; erst nach 24stündigem Stehen bildete sich ein geringer, gelber Niederschlag (Vortmann). 5 *cc* derselben Kobaltlösung mit 10 *cc* Nickellösung (0,021 *g* Ni) versetzt, verhielten sich gegen Nitrosonaphtollösung wie sub 1.

3. 0,2 *cc* einer Kobaltlösung (0,00004 *g* Co) und 5 *cc* einer Nickellösung (0,0105 g Ni) lieferten auf Zusatz von Nitrosonaphtollösung alsbald eine ziegelrothe Trübung; nach einiger Zeit hatten sich rothe Flocken der Kobaltiverbindung ausgeschieden.

Ich lasse noch die Methode folgen, welche Rob. Henriques und und M. Jlinski**) zur Darstellung des Nitroso-β-Naphtols am geeignetsten befunden haben.***)

1 Theil käufliches β-Naphtol wird mit 0,75 Theilen Chlorzink in 6 Theilen Sprit gelöst. Setzt man nun zu der so bereiteten, siedenden Lösung eine concentrirte wässrige Lösung von 0,5 Theilen salpetrigsaurem Natron, so färbt sich die Flüssigkeit bald roth, und nach kurzem Kochen beginnt sich das rothbraune Zinksalz des Nitrosonaphtols auszuscheiden. Man lässt zweckmässig längere Zeit, etwa über Nacht, stehen,

*) Monatshefte für Chemie **4**, 6.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18, 705.

***) Die chemische Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin hat sich bereit erklärt, das Präparat herzustellen; der Preis desselben dürfte sich vorläufig auf 4 Mark pro 100 *g* stellen.

filtrirt dann das ausgeschiedene Salz ab und wäscht mit wenig nach. In der Lauge befinden sich nur ganz geringe Mengen Producte, unzersetztes Naphtol und dergleichen. Das Zinksalz w etwa 10 Theilen Wasser angerührt und mit einer Lösung von Theilen Natron kurze Zeit digerirt, bis sich alles in das grüne, linische Natriumsalz verwandelt hat, während das Zink in die übergegangen ist. Nach dem Erkalten wird das Natriumsalz a mit wenig Wasser gewaschen und dann direct mit nicht zu ver Salzsäure in der Kälte zersetzt. Man erhält so nach dem Filtri Waschen fast chemisch reines Nitrosonaphtol, das eigentlich kei teren Reinigung mehr bedarf. Wird eine solche doch beliebt, so man nur das Product in Soda zu lösen und nach dem Filtri Lösung mit Schwefelsäure zu fällen. Die Ausbeute beträgt 110– des angewandten Naphtols.

Zur Analyse der Eisenerze. Walther Hempel*) e zum Aufschliessen der Eisenerze folgendes Verfahren, welches nac Angaben die Vorzüge besitzt, dass der Aufschluss direct ein vollst ist und alles Eisen als Eisenoxyd erhalten wird, während glei etwa vorhandene organische Substanzen entfernt werden.

Glüht man eisenoxydulhaltige Erze bei Zutritt der Luft, so b man bekanntlich niemals Oxyd, sondern nur Eisenoxyduloxyd nach der angewandten Temperatur, etwas wechselnder Zusammens andererseits verliert das Eisenoxyd bei sehr hohen Temperature Theil seines Sauerstoffs und geht in Eisenoxyduloxyd über. E abweichendes Verhalten lässt sich constatiren, wenn man Eise oder Eisenoxyd bei Gegenwart eines Ueberschusses von Kalk glüht erhält dann immer Eisenoxydkalk, und es gelingt auf diese Weis durch einfaches Glühen alles Eisen in Oxyd überzuführen, und zeitig etwa vorhandene kieselsaure Verbindungen aufzuschliessen.

Vielfache Versuche haben den Verfasser gelehrt, dass noch mässiger der Kalk durch ein Gemisch von Kalk**) und etwas saurem Natron ersetzt wird.

Zur Ausführung werden die Erze feinstens gepulvert und i trockenen Zustand etwa 0,3 *g* zur Analyse abgewogen. Das abge Erz wird zunächst in einer Achatreibschale mit ungefähr 0,4 g

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **18**, 1130.

**) An Stelle des Kalks kann auch Magnesia angewandt werden.

freier Soda innig verrieben und mit etwa 2 *g* eisenfreiem, gefälltem kohlensaurem Kalk gemischt. Das Gemisch wird in einen Platintiegel gebracht und in einem Ofen mit Oxydationseinrichtung, wie solchen Hempel*) früher beschrieben hat, etwa eine Stunde lang geglüht. Nach dem Erkalten lässt sich die gebildete Fritte mittelst eines Glas- oder Platinspatels sehr leicht aus dem Tiegel herausheben, so dass gewöhnlich nur wenige Körnchen derselben im Tiegel hängen bleiben. Man bringt die Masse in einen weithalsigen Kolben, spült die Reste mit concentrirter Salzsäure aus dem Tiegel zu derselben und erhitzt zum Sieden; wenige Minuten sollen dann stets genügen, um alles Eisen zu lösen.

Ist das Eisen gelöst, so kocht man noch 5 Minuten lang, um die aus dem etwa vorhandenen Mangan gebildeten höheren Oxydationsstufen desselben in Manganchlorür überzuführen, verdünnt etwas und titrirt mit Zinnchlorür in gewohnter Weise.

Hat man keinen eisenfreien Kalk zur Verfügung, so bestimmt man am besten in einer besonderen Probe den Eisengehalt dadurch, dass man den Kalk mit Soda allein glüht, genau wie das Erz behandelt und den so gefundenen Werth bei der Berechnung in Abzug bringt.

Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen zeigen sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Eine neue Methode zur Trennung des Kupfers vom Cadmium hat P. Gucci**) in Vorschlag gebracht.

Zu der Flüssigkeit, aus welcher man das Wismuth mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt hat, und welche noch Kupfer und Cadmium enthält, fügt man Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure so lange hinzu, bis sich die Hydroxyde beider Metalle wieder gelöst haben. Man versetzt dann mit einer 10 procentigen Lösung von benzoësaurem Ammon in schwachem Ueberschuss, wodurch benzoësaures Kupferoxyd niedergeschlagen wird. Im Filtrate von dem benzoësauren Kupferoxyd prüft man auf Cadmium, am besten mittelst Ammoniaks und Schwefelammoniums.

Bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von benzoësaurem Ammon gelingt die Trennung der beiden Metalle so vollkommen, dass man sich dieser Methode mit Vortheil auch bei der quantitativen Analyse bedienen kann.

Den getrockneten Niederschlag von benzoësaurem Kupferoxyd führt

---

*) Diese Zeitschrift **18**, 404.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17, 2659.

man dann in Kupferoxyd über, indem man denselben in einem oder Porzellantiegel verbrennt, mit Salpetersäure befeuchtet, gl wägt.

Als Belege führt der Verfasser folgende an:

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Kupfer	0,2318 *g*	0,2312 *g*	0,2296 *g*

Das vorliegende Verfahren soll auch sehr genaue Resultate wenn sehr wenig Cadmium neben viel Kupfer vorhanden ist.

Den Nachweis geringer Mengen von salpetriger Säure, salpetersäure und Salpetersäure bewirkt H. Hager*) in etwa änderter Weise und belegt diese Modification mit dem Namen Düte

In einen nicht über 12 *cm* langen Reagircylinder gibt er der zu prüfenden Flüssigkeit und, wenn die Säuren des Stickstoff in freiem Zustande vorhanden sind, 1—2 *cc* concentrirte Schwef In die Oeffnung des Cylinders setzt er dann eine etwa 5 *cm* lange Düte aus Filtrirpapier**) ein, deren Spitze entweder in Jodkaliu oder in mit Stärkekleister versetzte Jodzinklösung eingetaucht ist. Das Einsetzen der Düte muss so geschehen, dass die Dü Cylinder schliesst und die Spitze derselben in der Achse des Cy liegt. Wird nun die in den Cylinder gegebene Flüssigkeit, je na vorliegenden Umständen, erwärmt oder bis zum Kochen erhitzt, s sich die mit Jodkalium genässte Dütenspitze braun bis schwar respective die mit Jodzinkstärkekleister durchfeuchtete Dütenspit färben. Die Reaction ist eine äusserst empfindliche und lass selbst unbedeutende Spuren mit Hülfe derselben entdecken.***)

Man kann natürlich die Spitze der Düte statt mit den e wähnten Reagentien auch mit einer Lösung von schwefelsaurem oxydul tränken, doch ist die Reaction bei Anwendung von Jod wesentlich empfindlicher.

---

*) Pharm. Centralhalle **24**, 389.

**) Eine kleine, 5 *cm* lange und an ihrer Oeffnung kaum 2 *cm* brei stellt man aus einem Filtrirpapierscheibensegment, welches 15 *cm* lang der Mitte 6 *cm* breit ist, her. Die zuerst umgeschlagene Ecke entsprech stens 6 *cm* der Länge, so dass für die nach aussen zu liegen kommen 9 *cm* der Länge verbleiben. Den an der Oeffnung überstehenden Thei man dann nach Innen einschlagen und so der Düte Festigkeit und Halt

***) Da Chlor in gleicher Weise wirkt, so kann diese Probe auch zun weis des Chlors angewandt werden.

Diese Dütenmethode lässt sich ferner zur Prüfung auf viele andere gasförmige oder in gasförmigen Zustand überführbare Körper, wie Schwefelwasserstoff, Jod, Brom, Salicylsäure etc. anwenden, indem man die Spitze der Düte stets mit dem in Betracht kommenden Reagens tränkt.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

W. Fresenius.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Eine Reaction auf Atropin und verwandte Alkaloide hat A. W. Gerrard*) entdeckt. Dieselbe besteht darin, dass beim Zusammenbringen einer alkoholischen Atropinlösung mit einer wässerigen Quecksilberchloridlösung ein gelber, beim Kochen roth werdender Niederschlag von Quecksilberoxyd entsteht, während sich salzsaures Atropin bildet. Durch die Einwirkung dieser Verbindung auf überschüssiges Quecksilberchlorid entsteht dann ein Doppelsalz aus diesen beiden Verbindungen von der Zusammensetzung: $C_{17} H_{23} NO_3 \, HCl \, (Hg \, Cl_2)_2$, welches sich nach dem Abkühlen und einigem Stehen in büschelförmig gruppirten Krystallblättchen ausscheidet. Zum Eintritt der ersten Reaction ist die Gegenwart von Wasser nöthig, deshalb tritt die Reaction nicht ein, wenn man Atropin und Quecksilberchlorid in ätherischer oder ganz alkoholischer Lösung zusammenbringt.

Die Reaction tritt ausser bei Atropin noch bei Hyoscyamin, Daturin, Duboisin und Homatropin ein, dagegen übt Quecksilberchlorid auf die anderen Alkaloide keine derartige Wirkung aus.

Farbenreactionen der Phenole mit den Kohlehydraten theilt Anton Ihl**) mit. Dieselben treten ein, wenn man eine alkoholische Lösung des betreffenden Phenols mit den gepulverten Kohlehydraten zusammenbringt. Es gibt dabei:

α-Naphtol: mit Rohrzucker schon bei gelinder Wärmezufuhr eine prächtig rothviolette Färbung, die bei Zusatz von Wasser verschwindet, mit Milchzucker eine schön violette Färbung, mit Stärke eine dunkel rothviolette Färbung.

---

*) Chemiker-Zeitung 8, 457.

**) Chemiker-Zeitung 9, 231.

β-Naphtol gibt: mit Rohrzucker eine gelbe Färbung, längerem Kochen dunkel grüngelb wird und etwas grünlich fl mit Milchzucker eine rein gelbe Färbung ohne Fluorescenz, mit zucker eine gelbgrüne Färbung mit stark grüner Fluoresc Dextrin gelbliche Färbung, mit Arabin lichtgelbe Färbung, m schwach gelbe Färbung.

Resorcin gibt: mit Rohrzucker einen intensiv feurigroth stoff, welcher beim Verdünnen mit Wasser seine Farbe bel Milchzucker, Traubenzucker, Dextrin, Arabin und Stärke g Färbungen.

Pyrogallussäure gibt: mit Rohrzucker einen schön roth stoff, der bei Zusatz von Wasser beständig ist, mit Milchzucker, zucker, Dextrin, Arabin, Stärke gelbrothe Färbungen.

Phloroglucin gibt: mit Rohrzucker schon beim schwache men eine intensiv gelbrothe Färbung, die mit Wasser verdünnt scl gelb wird, mit Milchzucker eine rothbraune Färbung, mit Traub eine gelbrothe Färbung, mit Dextrin geringe, schmutzig gelbe I mit Arabin nach längerem Erhitzen einen intensiv cocheni Farbstoff, der bei Zusatz von Wasser beständig ist.

Auch zur Erkennung von Holzstoff eignen sich, wie Ih theilt, die Phenole sehr gut. Man wendet dieselben in der W dass man sie in alkoholischer, mit Salz- oder Schwefelsäure v Lösung, kalt oder auch erwärmt, auf das zu prüfende Papier o bringt.

Orcinlösung gibt so mit Salzsäure versetzt auf Holz ein voll dunkelrothe Färbung, auf Holzstoff enthaltendem Papi dunkelrothvioletten Fleck. Reines Cellulosepapier wird nicht v

Resorcin mit Alkohol und Salzsäure färbt Holzstoffpap kurzer Zeit blauviolett, Holz nach einiger Zeit ebenso. Rein losepapier bleibt unverändert.

Resorcin versetzt mit Alkohol und Schwefelsäure (1 Volu kohol, $^1/_3$ Volumen Schwefelsäure) färbt erwärmt Holzpapier o dunkel blauviolett. Reines Cellulosepapier wird zwiebelroth ge

α-Naphtol, Alkohol und Salzsäure färben Holzstoffpapier grünlich.

α-Naphtol, Alkohol (1 Volumen) und Schwefelsäure (1 V

---

*) Chemiker-Zeitung 9, 266.

färben Holzstoffpapier dunkelgrün, während reines Cellulosepapier rothviolett gefärbt wird.

Pyrogallussäure, Alkohol und Salzsäure färben erwärmt Holzstoffpapier wie Holz blaugrün.

Carbolsäure, Alkohol und Salzsäure färben Holz wie Holzstoff enthaltendes Papier gelbgrün.

Ueber eine Reaction des Traubenzuckers und Milchzuckers hat Max Rubner*) Mittheilungen gemacht.

Fügt man zu einer verdünnten Traubenzuckerlösung etwas Bleizucker, tröpfelt dann so lange Ammoniak zu, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, und erwärmt, so färbt sich der Niederschlag fleischroth oder rosa. Unterlässt man das Erwärmen, so tritt auch beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Stunden die Färbung des Niederschlages ein.

Da die Reaction nicht unter allen Umständen eintritt, so empfiehlt der Verfasser, um sie stets sicher zu erhalten, immer so zu verfahren, dass man zu 20 *cc* der zu prüfenden Flüssigkeit zuerst 1—1,5 *cc* gewöhnliche Bleizuckerlösung zufügt und dann tropfenweise Ammoniak bis zur Bildung des Niederschlages zugibt. Eine zu grosse Ammoniakmenge stört die Reaction.

Bei grosser Verdünnung der Traubenzuckerlösung wird die Farbe des Niederschlages mehr gelblich, bei 0,02 % wird der Niederschlag zuerst gelb und dann erst fleischfarben, bei 0,01 % zeigt er nur eine gelbe Farbe. Der Niederschlag setzt sich leicht ab, er wird durch Säuren, Alkalien und viel Wasser, dagegen nicht durch Alkohol zerlegt. Wenn man den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Wasser kocht, färbt er sich roth, ohne dass die Flüssigkeit eine merkliche Quantität Zucker enthält. Schwefelwasserstoff zerlegt den Niederschlag leicht und vollständig.

Eine etwas andere Art derselben Reaction tritt ein, wenn man eine beliebige Traubenzuckerlösung mit einer grösseren Menge Bleizucker versetzt, einige Zeit kocht und dann bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages Ammon zusetzt. Es färbt sich dann nämlich fast unmittelbar die ganze Flüssigkeit gelb und bei genügender Concentration später roth; es setzt sich ein eben so gefärbter Niederschlag ab, der aber bald eine an Bleioxyd erinnernde, gelbe Farbe annimmt.

---

*) Zeitschr. f. Biologie **20**, 397; durch Chem. Centralbl. [3. F.] **16**, 122.

Rohrzucker und Dextrin geben die angeführten Er nicht.

Milchzucker gibt mit Bleizucker und Ammoniak l Erhitzen (20—25 Secunden) keine Veränderung. Bei länger tritt bei ganz verdünnten Lösungen eine gelbe, bei concentri gelbe bis fleischrothe Färbung auf.

Milchzuckerlösungen werden beim 3—4 Minuten lang mit Bleizucker allein gelblich bis bräunlich gefärbt. Fügt m solchen Flüssigkeit nun nach und nach Ammoniak, so färb selbe erst gelb, dann ohne Fällung äusserst intensiv hierauf entsteht erst eine Trübung, dann ein kirsch- bis k Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos.

Diese Reaction ist für Milchzucker sehr charakteristisc pfindlich. Zum Eintritt derselben muss jedoch die Menge des eine bestimmte sein. Ist zu wenig vorhanden, so entsteht schmutzigbraune Fällung, bei zu reichlichem Bleizuckerzusa bringt Ammoniak gar keine Fällung hervor.

Die Reactionen können sehr gut auch zur Prüfung von Trauben- und Milchzucker benutzt werden. In diesem Falle erst die an und für sich mit Bleizucker einen Niederschlag Körper ausfällen und dann das Filtrat in angegebener Weis moniak versetzen.

Concentrirte Harne von über 1,020 specifischem Gewich zu verdünnen.

Das Verhalten von Glycerin zu Fehling'scher L H. Endemann*) studirt und dabei gefunden, dass dasselbe es mit wenig Wasser verdünnt ist und mit Fehling'sch 10 Minuten lang gekocht wird, eine geringe Reductionswirkung Dieselbe tritt bei Verdünnung mit dem 10fachen Wasservol mehr auf und kann in keiner Weise mit der Zuckerreaction werden. Das Glycerin übt auch auf gleichzeitig anwesend keinerlei Wirkung in Bezug auf dessen Verhalten zu alkalisch lösung, namentlich beeinträchtigt es auch die Empfindlichkeit

*) Deutsch-amerikanische Apotheker-Zeitung 5, 11.

**) Bei stunden- bis tagelangem Stehen nimmt die Menge d scheidenden Kupferoxyduls, respective Kupferoxydulhydrates, nach etwas zu.

Weise; so liessen sich $^4/_{100}$ % Traubenzucker, die reinem Glycerin zugesetzt waren, noch mit voller Sicherheit entdecken.

Ich will übrigens nicht unterlassen darauf hinzuweisen, dass A. Vogel*) schon vor längerer Zeit Fehling'sche Lösung als geeignetes Reagens zum Nachweis von Zucker neben Glycerin angegeben hat und dass Julius Löwe**) das Glycerin an Stelle der Weinsäure zur Herstellung einer alkalischen Kupferlösung zur Zuckerbestimmung benutzt.

Zur Bestimmung des Moleculargewichtes und der Atomigkeit höherer Fettalkohole hat Carl Hell***) vorgeschlagen die Reaction zu benutzen, welche dieselben beim Erhitzen mit Natronkalk zeigen, nämlich die Umwandlung derselben in die Säuren von dem gleichen Kohlenstoffgehalt unter Entwickelung von Wasserstoffgas nach der Gleichung: $R\,CH_2\,OH + KOH = RCOOK + 2\,H_2$. Wenn man das bei dieser Einwirkung erhaltene Wasserstoffgas auffängt und misst, so ergibt sich aus der Menge desselben leicht, ob man es mit einem ein- oder mehratomigen Alkohol oder auch mit einem Aldehyd †) zu thun hat. Bei der Ausführung der Versuche erhitzte der Verfasser die mit Natronkalk gemischte Substanz in einer Glasröhre in einem Luftbade, das dem kürzlich von L. Meyer ††) angegebenen sehr ähnlich war, und fing das gebildete Gas in einer Hofmann'schen Gasbürette auf, wobei die anfangs im Rohr befindliche Luft mitgemessen wurde. Da aber schliesslich ein ihr gleich grosses Volumen Wasserstoff in der Erhitzungsröhre bleibt, so gleichen sich diese beiden Fehler wieder völlig aus.

Bezüglich der factisch ausgeführten Bestimmungen verweise ich auf das Original.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung der Halogene und des Schwefels in organischen Substanzen haben Carl Zulkowsky und Carl Lepéz †††) eine neue

*) Diese Zeitschrift **8**, 209.

) Diese Zeitschrift **9, 20 und 224.

***) Liebig's Annalen der Chemie **223**, 269.

†) Die Aldehyde gehen bei gleicher Behandlung gleichfalls in Säuren über, entwickeln dabei aber nur halb so viel Wasserstoff als die entsprechenden Alkohole: $RCOH + KOH = RCOOK + H_2$.

††) Vergleiche diese Zeitschrift **23**, 194.

†††) Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften zu Wien, 2. Abtheilung **90**, 365. — Monatshefte für Chemie **5**, 537; von den Verfassern eingesandt.

Methode ausgearbeitet. Dieselbe beruht auf der Verbrennung
treffenden Körper im Sauerstoffstrom unter Anwendung von pl
Quarz. Hierbei wird alles Jod in freiem Zustande, das Br
Theil als solches, zum Theil als Bromwasserstoffsäure und d
zum grössten Theil als Salzsäure, zum kleinen Theil als frei
erhalten und in einem geeigneten Absorptionsmittel aufgefange
Schwefel wird zu Schwefelsäure- oder Schwefligsäureanhydrid ve
Näheres bezüglich seiner Bestimmung folgt unten.

Handelt es sich nur um Jod, so kann man dieses in Jo
lösung auffangen und seine Menge in bekannter Weise mit]
hyposulfit maassanalytisch feststellen.

Ein für alle Fälle anwendbares Absorptionsmittel ist ammonia
Wasserstoffhyperoxydlösung; dieselbe bildet aus den freien H
unter Sauerstoffausscheidung Wasserstoffsäuren ($2\,J + H_2\Theta_2 = 2\,H\,J$
welche sich ebenso wie die direct in die Lösung gelangenden d
Säuren mit dem Ammoniak zu Ammoniumhalogenverbindungen ve
Aus diesen Lösungen kann man dann in bekannter Weise mi
lösung die Halogene fällen und bestimmen. Ein etwa vorhand
ringer Gehalt der Absorptionsflüssigkeit an Chlor kann vorher l
und die ihm entsprechende Menge Chlorsilber von dem ge
Halogensilber in Abzug gebracht werden.

Auch auf folgende, von den Verfassern allerdings nicht expe
geprüfte Art lässt sich die Menge der frei oder an Wasserstof
denen Halogene ermitteln. Man lässt die Verbrennungsproducte
bekannte Menge titrirter Alkalilauge eintreten und titrirt den r
sättigten Theil des Alkalis zurück. Es verbraucht nämlich, sowo
sich die Wasserstoffsäure mit Alkali sättigt, als auch wenn
Halogen mit dem Alkali sich unter Bildung von z. B. unte
saurem oder auch chlorsaurem Salz und Chloralkalimetall v
stets je ein Atom Halogen ein Atom Alkalimetall.

Der als Sauerstoffüberträger dienende platinirte Quarz
folgendermaassen hergestellt:

Reinster Quarzit wird ausgeglüht und im glühenden Zusta
Wasser abgeschreckt, um ihn mürber und poröser zu gestalte

---

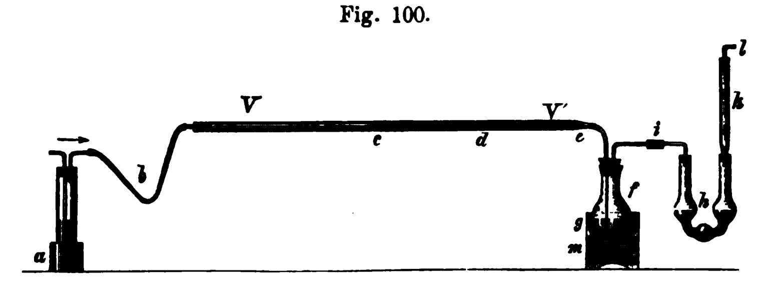
*) Die Verfasser, welche die Anregung zu ihrem Verfahren von der K
schen Methode (vergl. diese Zeitschrift **17**, 1) der Elementaranalyse erhie
suchten zuerst den von Kopfer benutzten platinirten Asbest und d
platinirte Chamotte, gaben aber schliesslich dem platinirten Quarz de

Stücke zerschlägt man in einem eisernen Mörser bis zur Grösse eines Hanfkornes, siebt das feine Pulver und auch die grösseren Stückchen ab und zieht das Brauchbare mit Salzsäure aus um das anhaftende Eisen zu entfernen.

Zum Platiniren nimmt man auf 100 Theile gekörnten Quarz 4 — 5 Theile reinstes, aus Platinsalmiak dargestelltes Platin, *) löst dasselbe in Königswasser und dampft den Ueberschuss des letzteren auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird in so viel Alkohol gelöst, dass diese Lösung eben hinreicht, den gekörnten Quarz zu bedecken. Nachdem der letztere mit der Platinlösung in einer Schale übergossen, wird der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand auf dem Sandbade zur völligen Trockne gebracht. Hierauf wird derselbe in ein Rohr gefüllt und im Wasserstoffstrome ausgeglüht. Käufliches Platin und käufliches Platinchlorid enthalten immer Kupfer und Eisen und halten deshalb die Halogene zurück, wenn man sie ohne vorherige Reinigung zur Herstellung von Platin-Quarz verwendet.

Die Art der Ausführung, sowie die anzuwendenden Apparate sind je nach der Art der Substanz etwas verschieden. Im Allgemeinen aber ergibt sich die Einrichtung aus Fig. 100:

Fig. 100.



a ist eine Wasser enthaltende, mit dem Sauerstoffgasometer verbundene Waschflasche, welche die Schnelligkeit des Gasstromes zu messen gestattet. Dieselbe steht durch den Schlauch b mit dem am anderen Ende in eine abwärts gebogene Spitze übergehenden Verbrennungsrohr V V' aus schwer schmelzbarem Glase in Verbindung. In dem Rohre befindet sich etwa in der Mitte eine Platinblechrolle c um der Schicht des platinirten Quarzes d nach hinten den nöthigen Abschluss zu verleihen.

*) Der Platinsalmiak wird im Schiffchen in einem Glasrohr für sich erhitzt und erst darnach Wasserstoff darüber geleitet.

Nach der Spitze zu ist die Schicht d durch einen P
langfaserigem Asbest abgeschlossen, welcher ein Verstäuben
verhindern soll.

f ist ein mit der Absorptionsflüssigkeit gefülltes Kö
80—100 *cc* Inhalt; es steht in einem Glasschälchen g mit kal
m ist ein Untersatz. Mit f ist das Peligot'sche Rohr h
kleinen Kautschukschlauch i verbunden, auf h sitzt das mi
gefüllte Glasrohr k. h wird mit der Absorptionsflüssigkeit
die Glaswolle in k damit getränkt.

Zum Erhitzen dient ein Erlenmeyer'scher oder
kürzerer ähnlicher Ofen (kein Glaser'scher).

Ist der Ofen so lang, dass das Ende V nicht mehr he
nimmt man an der Stelle, wohin der Stopfen zu liegen l
Thonröhre weg.

Das Verbrennungsrohr wird so weit in den Ofen ei
als es die abwärts gebogene Spitze erlaubt, damit der Asbe
zum Glühen erhitzt werden kann. Da aber immer ein Thei
noch herausragt, so muss auch
her erhitzt werden, was dur
sondere Bunsen'sche Lampe
kann (s. Fig. 101).

Fig. 101.

Bei der Ausführung
brennung beschickt man zue
sorptionsapparate mit 25—3
3 procentiger Wasserstoffsuper
der man 5 *cc* concentrirtes Am
gesetzt hat, und steckt alsdan
des Rohres so in den Kork
chens f, dass sie in die Flüs
taucht.

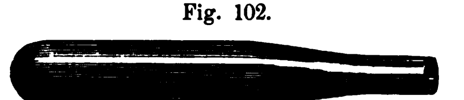
Nun erhitzt man die vordere, den platinirten Quarz
Hälfte des Rohres zum hellen Rothglühen, und zwar indem
Stopfen bei V noch gar nicht einsetzt, oder indem man
samen Sauerstoffstrom durch das Rohr hindurchleitet. In
Falle darf man das Peligot'sche Rohr mit Aufsatz noch
f verbinden, weil sonst durch die darin enthaltene Flüssigkei
solcher Druck ausgeübt würde, dass beim nachherigen Oeffne

führung der Substanz die Flüssigkeit aus f in das Verbrennungsrohr getrieben würde.

Die Substanz wird, wenn sie fest und schwer flüchtig ist, in einem Porzellanschiffchen abgewogen und in das Rohr bis auf 8—10 *cm* von der Platinblechrolle c eingeschoben.

Flüssige oder etwas flüchtige feste Körper werden in weithalsigen Glasfläschchen (s. Fig. 102 in natürlicher Grösse)*) abgewogen, die etwas schräg in Porzellanschiffchen gelegt und so eingeschoben werden. Man wägt $^1/_4$—$^1/_2$ *g* ab.

Fig. 102.



Nach der Einführung der Substanz schliesst man den Stopfen bei V, verbindet eventuell h und k mit f und leitet einen Sauerstoffstrom von etwa 25 *cc* in der Minute in das Rohr ein.

Strömt bei l Sauerstoff aus, ist also der ganze Apparat mit diesem Gase gefüllt, so beginnt man durch eine zwischen der Substanz und dem Ende V befindliche, anfangs klein brennende Lampe, die Substanz zu verflüchtigen. Es muss dies sehr allmählich geschehen, damit stets Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden ist, sowie dies in irgend einem Moment nicht mehr der Fall ist, z. B. namentlich wenn der zu verbrennende Körper in's Sieden kommt,**) ist die Oxydation keine vollständige und die Verbrennung misslungen, denn man beobachtet dann stets in dem abwärts führenden Rohrschnabel unverbrannte organische Stoffe und nimmt auch einen brenzlichen Geruch bei l wahr.

Der Beginn der Verbrennung ist bei jodhaltigen Substanzen durch die violette Färbung der Austrittsproducte, bei brom- und chlorhaltigen Körpern durch das Auftreten von Nebeln oberhalb der Absorptionsflüssigkeit charakterisirt. Bei Jodverbindungen macht sich die Nebelbildung nur sehr schwach bemerkbar. Zum Zurückhalten dieser Nebel dient die Glaswolle, ohne welche diese Verbrennungsmethode überhaupt

---

*) Die mit capillarer Spitze versehenen, sonst bei der Elementaranalyse von Flüssigkeiten benutzten Glaskügelchen sind hier nicht anwendbar, weil sie keine hinreichend gleichmässige Verdampfung zulassen.

**) In diesem unter allen Umständen zu vermeidenden Falle kann eventuell sogar eine Explosion stattfinden, eine Gefahr der man durch Ausfüllen des Raumes zwischen dem Schiffchen und der Platinblechrolle c mit Quarzsand begegnen kann.

gar nicht durchfürbar wäre. Die Austrittsgase, welche diesell dürfen natürlich nicht die geringste Spur eines Nebels zeige

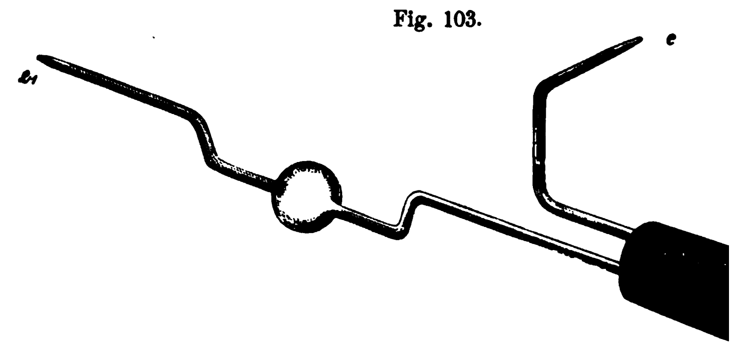
Obgleich diese Nebel die Verdichtung erschweren, so si der anderen Seite deshalb sehr wichtig, weil sie den Begin Ende der Verbrennung erkennen lassen. Die Verfasser wählt diesem Grunde das Ammon und nicht das (fast stets chlorhal kali oder Natron zur Bereitung der Absorptionsflüssigkeit.

Die Verkohlung, Verdampfung oder Verbrennung der Sub in den meisten Fällen mit einer einzigen Flamme zu En werden; selten wird noch eine zweite, dem Schiffchen näher nothwendig sein.

Ist alle Substanz verbrannt, so bringt man auch den, bi erhitzten Theil des Rohres zum Glühen und wartet so lange, das Kölbchen f eintretenden Gasblasen keine Nebelbildung wirken. Dieser Punkt ist, von dem Momente an gerechne ganze Rohr glüht, bei Jodverbindungen in circa 10 Minuten, verbindungen in circa 15 Minuten erreicht. Bei chlorhaltigen macht sich ein grosser Unterschied bemerkbar, weil die, schwache Nebelbildung noch nach $^1/_2$—1 Stunde wahrnehmba Platin scheint nach Allem das Chlor oder die Chlorwasserstol grosser Kraft zurückzuhalten; man muss sich also begnügen, der Operation jenen Zeitpunkt anzusehen, bei welchem die Ne auf ein gewisses Minimum gesunken ist.

Ist die zu verbrennende Substanz leicht flü kann sie gar nicht in das Rohr selbst hineingebracht werden, weil ihre Verdampfung nicht so sehr mässigen lässt, dass sicher s stoff im Ueberschuss vorhanden ist. Die Verfasser wägen d Substanz in einem besonderen Uförmigen Kugelröhrchen (e_1 g

Fig. 103.



ab. Dasselbe wird direct nach dem Einfüllen der Substanz an beiden Enden zugeschmolzen und vor Beginn der Verbrennung durch die eine Bohrung des Stopfens gesteckt. Hierauf versieht man g mit einem Feilstrich um die Spitze leicht abbrechen zu können. Das andere Ende e_1 wird in einen mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung stehenden Kautschukschlauch gesteckt. Durch die zweite Bohrung des Stopfens ist das Rohr e h geführt, das so gebogen ist, dass es sich leicht in der Höhlung des Stopfens drehen lässt, wobei man mit h die Spitze bei g leicht abbrechen kann. Das Ende e steht auch mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung. Zwischen diesem und den beiden Röhren ist eine Vorrichtung zur Zweitheilung des Sauerstoffstromes angebracht, die aus einem T förmigen Glasrohr und zwei kleinen mit Wasser beschickten Waschfläschchen besteht, welche die Stromstärke in jedem Leitungszweige erkennen lassen. Je ein Schraubenquetschhahn erlaubt dieselbe zu reguliren. Nachdem der Apparat so weit vorgerichtet ist, erhitzt man die Quarzschicht zum Glühen, füllt durch e h den ganzen Apparat mit Sauerstoff, bricht jetzt die Spitzen g und e_1 ab und leitet durch die Kugelröhre nun einen anfangs äusserst schwachen Sauerstoffstrom;*) derselbe gelangt dann mit Dämpfen beladen in das Verbrennungsrohr und trifft dort immer mit überschüssigem Sauerstoff zusammen. Ist die Substanz dem Anschein nach ganz verdampft, so leitet man fast den sämmtlichen Sauerstoff durch die Kugelröhre um auch die letzten Reste der Substanz mitzuführen und zur Verbrennung zu bringen.

Hinsichtlich der bei den verschiedenen Körperklassen zu beobachtenden Einzelheiten bemerken die Verfasser, dass bei Jod- und Bromverbindungen, welche verhältnissmässig leichter verbrennen, das Rohr kürzer sein kann, so dass die ganze Länge nur 50 *cm*, die Länge der Schicht d einschliesslich der Platinblechrolle c 23 *cm* beträgt. Bei Chlorverbindungen empfiehlt sich eine Gesammtlänge von 67 *cm*, eine Länge der Schicht d von 36 *cm*. Die Länge der abwärts gehenden Spitze beträgt in beiden Fällen 13 *cm*. Die Weite des Verbrennungsrohres muss bei Chlorverbindungen 16 *mm* betragen, bei Jod- und Bromverbindungen kann es etwas enger sein.

Die Verbrennung lässt sich bei Jod- und Bromverbindungen in $^1/_2$ bis höchstens 2 Stunden zu Ende führen. Bei Chlorverbindungen ist ein viel stärkeres und längeres Erhitzen nöthig, weil das Platin das

*) So dass etwa alle 2—3 Secunden eine Blase durch die Waschflasche geht.

Chlor, respective die Salzsäure, sehr fest zurückhält. Man b
Verbrennung wenn in den Absorptionsapparaten nur noch
geringe Nebelbildung wahrnehmbar ist.

Bei der Verbrennung von Jodverbindungen kann sich i
wärts führenden Theile des Verbrennungsrohres ein Sublima
bilden, welches man dadurch in Lösung bringt, dass man in
(Fig. 100) einbläst und so die Flüssigkeit aus f zum Aufstei

Wenn die vorgelegte Flüssigkeit nicht genug Wasserstof
enthält, um alles Halogen zu oxydiren, so bildet sich bei
Chlorverbindungen etwas Bromat respective Chlorat, welches
späteren weiteren Zusatz von Superoxyd nicht mehr reducirt
der Bestimmung entgeht.

Bei Jodverbindungen entsteht in diesem Falle erst Jo
eventuell Jodamin, welche durch weiteres Wasserstoffsuperox
in Jodwasserstoffsäure umgewandelt werden.

Wenn die eigentliche Verbrennung beendet ist, lässt ma
erst im langsamen Sauerstoffstrom erkalten und nimmt ev
Jodverbindungen nach Ausspülung der Spitze den Absorpti
erst ab ehe man diesen Sauerstoffstrom unterbricht.

Die Spitze wird aussen und innen gereinigt, die Glasw
ausgewaschen und die Gesammtmenge von Absorptionsflüss
Waschwasser in einer Schale verdampft um das freie und k
Ammon zu entfernen. Hierauf fällt und bestimmt man das I
bekannter Weise als Silberverbindung.

Will man das Jod maassanalytisch ermitteln, so fängt
Jodkaliumlösung auf. In diesem Falle kann die Peligot'sch
(Fig. 100) in Wegfall kommen und das Rohr k direct auf die
aufgesetzt werden.

Die von den Verfassern mitgetheilten Beleganalysen,
Wiedergabe ich verzichten muss, zeigen eine sehr gute Ueberei
mit der Carius'schen Methode.

Im Anschluss an die Beschreibung ihrer Methode theile
fasser einige Erfahrungen über die Kalkmethode zur Bestim
Halogene mit.

Der Kalk enthält fast immer Chlor, weshalb die Ver
pfehlen, Magnesia zu verwenden, welche entweder schon ch
oder durch ein- bis zweimaliges Auskochen mit Wasser
etwaigem Chlormagnesium befreit werden kann.

Vor der Verwendung muss die Magnesia in Platin längere Zeit gut ausgeglüht werden.

Bei der genannten Methode bleibt beim Auflösen des Rohrinhaltes in Salpetersäure stets ein kohliger Rückstand, welcher sehr gut ausgewaschen werden muss, wenn man nicht zu wenig erhalten will.

Die Verfasser sind der Meinung, dass sich durch Ueberleiten von Sauerstoff während der Verbrennung dieser Missstand beseitigen lässt, halten dies aber nur bei Brom- und Chlorverbindungen für zulässig, da bei Jodverbindungen die Bildung von Jodat nicht ausgeschlossen ist.

Zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen lässt sich die von den Verfassern angegebene Verbrennungsmethode mit Sauerstoff und platinirtem Quarz ebenfalls verwenden.

Als Absorptionsmittel kann man entweder die oben angegebene ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung*) oder bromirte Kalilauge verwenden. Zur Bereitung der letzteren empfehlen die Verfasser 100 *g* durch Alkohol gereinigtes Aetzkali in Wasser zu lösen und 100 *g* Brom eintropfen zu lassen, worauf die Flüssigkeit auf ein Liter verdünnt wird. Auf je 0,1 *g* Schwefel verwendet man 6 *cc* dieser Flüssigkeit.

Bei beiden Absorptionsmitteln erhält man schliesslich allen vorhandenen Schwefel in Form von Schwefelsäure.

Die gebildete Schwefelsäure wird nur schwer völlig absorbirt, so dass man den in Fig. 100 abgebildeten Absorptionsapparat benutzen muss. In der abwärts führenden Spitze des Verbrennungsrohres setzen sich leicht einige ölige Tropfen von Schwefelsäure an, welche durch Erhitzen mit einer Flamme wegzutreiben sind.

Zur Bestimmung der Halogene in den Seitenketten aromatischer Verbindungen hat K. E. Schulze**) vor Kurzem eine Methode angegeben.

L. P. Kinnicut und R. S. Sweester***) haben dieselbe nun in Bezug auf ihre Anwendbarkeit geprüft und gefunden, dass sie zwar in manchen Fällen gestattet, die gesammte in Seitenketten vorhandene Halogenmenge zu finden, dass aber zuweilen nur ein Theil des so gebundenen Halogens in die Silberverbindung übergeht und als solche abgeschieden wird, und bei manchen derartigen Körpern überhaupt gar keine Zersetzung eintritt.

*) Für deren Schwefelsäuregehalt eventuell eine Correctur anzubringen ist.

) Vergl. diese Zeitschrift **24, 104.

***) American Chemical Journ. **6**, 415.

Zur Schwefelbestimmung in organischen Substanzen nacl E. H. Keiser*) macht darauf aufmerksam, dass, wenn m Liebig's Vorschlag die betreffende Substanz mit Kalihydrat u Salpeter im Silbertiegel schmelzt, sich immer etwas Silber in der ! löst, welches beim Ansäuren der wässrigen Lösung mit Salzsäu Vermittelung des Chlorkaliums in Lösung erhalten wird und d dem schwefelsauren Baryt ausfällt. Man kann das Chlorsilbe zum Ausfallen bringen, indem man die Lösung der Schmelze mit $^3/_4$ bis 1 *l* Wasser verdünnt.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Eine Methode zur titrimetrischen Bestimmung der Es in ihren Salzen gründet Carl Otto Weber**) auf die Unlö des essigsauren Silberoxyds in Alkohol.

Er empfiehlt 10 *g* des zu untersuchenden, fein geriebenen einem 250 *cc*-Kolben zuerst mit wenig Wasser zu erhitzen, da dem Abkühlen bis zur Marke aufzufüllen und durch ein trockene filter zu filtriren. Je 25 *cc* des Filtrats werden zu einer Bes verwandt. Man versetzt sie zu diesem Zweck in einem Becher 50 *cc* absolutem Alkohol und fällt nun die Essigsäure mitte alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Das essigsaure Silberoxyd soll dabei ganz vollständig und als weisses Krystallmehl, frei von färbenden und reducirenden Sul wie sie in den rohen essigsauren Salzen stets vorhanden sind. fallen. Man filtrirt es nach dem Absitzen ab, wäscht mit 60 pro Weingeist völlig aus, löst sodann in erwärmter verdünnter Salp und titrirt die Menge des in Lösung befindlichen Silbers mit mal-Kochsalzlösung. Je 1 *cc* entspricht 0,006 *g* Essigsäurehydra vorhandenes Chlor fällt natürlich mit dem essigsauren Silber Chlorsilber, hindert aber die Bestimmung in keiner Weise.

Der Verfasser theilt nachstehende Belegzahlen mit, welche i ziemlich mit den durch Destillation mit Phosphorsäure nach I senius***) erhaltenen Werthen übereinstimmen und die Anwen der Methode für die Technik darthun.

---

*) American Chemical Journ. 5, 207.

**) Chemiker-Zeitung 7, 1689.

***) Diese Zeitschrift 5, 315 und 14, 172.

Art des essigsauren Kalkes	*g* essigsaures Silberoxyd aus 25 *cc* der 4 procentigen Lösung	% im Mittel der Titrirungen	% gefunden durch Destillation mit Phosphorsäure
1) „Weisser“ essigsaurer Kalk vom Schwarzwald	1,7545 1,7555 1,7545	83	83,0
2) „Weisser“ essigsaurer Kalk aus Oesterreich	1,7495 1,7540 1,7508	82,8	82,6
3) „Grauer“ essigsaurer Kalk aus Sachsen	1,6700 1,6665 1,6680	78,9	80,0
4) „Schwarzer“ essigsaurer Kalk aus Württemberg	1,6025 1,6065 1,6040	75,8	76,0

Ueber die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Mischungen von Phenol und Parakresol macht G. Lunge*) Mittheilungen, welche sich auf Versuche von Herm. Zschokke beziehen.

Als Ausgangsmaterialien benutzte der Verfasser krystallisirtes Phenol vom Schmelzpunkt 40,5° und Siedepunkt 179,5° (bei 720 *mm* Druck) und Parakresol vom Schmelzpunkt 32,5° und Siedepunkt 193,5° (bei 720 *mm* Druck). Beide demnach fast völlig reine Substanzen wurden nochmals destillirt und in Wägefläschchen mit eingeschliffenem Glasstopfen aufgefangen, die dann zur Vermeidung von Wasseranziehung sofort verschlossen wurden. Zum bequemen Auswägen kleinerer Quantitäten der vorher verflüssigten Körper war an dem Boden der Wägefläschchen in die Seitenwand eine zuerst aufwärts und dann seitwärts gehende Ausflussröhre (etwa wie bei den Gay-Lussac'schen Büretten) eingesetzt, die mit einer aufgeschliffenen Glaskappe verschliessbar war. Die Versuche wurden in dünnwandigen Gläschen mit eingesetztem Thermometer ausgeführt und zwar in der Art, dass das Gläschen in durch eine Kältemischung abgekühltes wässriges Glycerin getaucht, der Erstarrungspunkt abgelesen, das Gefässchen herausgenommen und der Schmelzpunkt abgelesen wurde, wenn die Masse bei Zimmertemperatur

*) Die chemische Industrie 8, 5.

in's Schmelzen kam. Es wurde dabei einerseits zu einer l
Menge Phenol immer mehr Parakresol gesetzt, bis die
der Kältemischung nicht mehr zum Erstarren kam, und ande
einer bestimmten Parakresolmenge immer mehr Phenol bis
das Erstarren nicht mehr eintrat.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Phenol	Parakresol	Erstarrungs-temperatur	Sch temp
100,00	0	+ 17,0	+
98,61	1,39	13,0	
97,05	2,95	10,5	
95,31	4,69	9,5	
92,82	7,18	8,0	
87,65	12,35	6,0	
81,71	18,29	1,0	
78,37	21,63	— 0,75	
74,24	25,76	— 4,5	
69,77	30,23	— 14,5	
66,74	33,26	— 19,5	
64,70	35,30	erstarrt nicht bei — 21	
52,45	47,55	erstarrt nicht bei — 21	
48,35	51,65	— 21,0	-
40,42	59,58	— 14,5	-
31,79	68,21	— 12,0	
23,43	76,57	— 8,0	
16,30	83,70	— 3,0	
9,90	90,10	+ 2,0	
4,09	95,91	4,5	
0	100,00	10,0	

Der Verfasser hat aus diesen directen Versuchsergebn
auch noch eine Tabelle berechnet, die von 5 zu 5 % immer der
punkt angibt. Ich glaube aber in Bezug darauf einfach auf da
verweisen zu sollen, da die praktische Verwendung der mi
Schmelz- und Erstarrungspunkte zur Ermittelung der Zusamm
von Gemischen eben nur auf die verhältnissmässig seltenen
schränkt ist, bei denen das wasserfreie Gemenge völlig frei von
fremden Körpern ist.

Ueber den Einfluss des Bleiessigs bei der Bestimmung des Zuckers durch Polarisation hat P. Degener*) Mittheilungen gemacht. Er weist darauf hin, dass der Bleiessig das Drehungsvermögen einer ganzen Reihe von in den Rübensäften vorhandenen Körpern, so namentlich des Asparagins, der Asparaginsäure, Glutaminsäure, Aepfelsäure etc. erheblich verändert,**) und zwar ist die Stärke dieses Einflusses von der Grösse des Bleiessigüberschusses abhängig. Da viele dieser Körper durch Alkohol gefällt werden, so wird der betreffende Fehler durch Zusatz von 3 Volumen absolutem Alkohol***) wenn auch nicht ganz beseitigt, so doch erheblich verringert.

Sachs und Barbieri†) machen darauf aufmerksam, dass die durch Bleiessig erzeugten Niederschläge sehr von der Natur der Flüssigkeit abhängen und dementsprechend bald Zucker mit niedergerissen wird (bei Osmosesäften), bald nicht (bei Rübensäften).

Im ersten Falle wird dadurch der Fehler ziemlich compensirt, der durch Nichtberücksichtigung des Volumens des Bleiniederschlages beim Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen entsteht. Im zweiten Falle ist der Fehler um so grösser, je grösser das Volumen des Bleiniederschlages ist.

Bei der Zuckerbestimmung durch Titriren mit Fehling'scher Lösung setzt F. Meyer††), um ein rasches Absitzen des Kupferoxyduls herbeizuführen, der kochenden Lösung gegen Ende des Titrirens etwas Chlorzinklösung zu; der entstehende Niederschlag von Zinkoxydhydrat reisst das Kupferoxydul mechanisch mit nieder.

Zur Bestimmung des Stärkemehls in Körnerfrüchten und Kartoffeln erhitzt Märcker†††) 3 *g* der fein gemahlenen Substanz mit 50 *cc* Wasser auf 90° C. und versetzt nach dem Abkühlen auf 65° mit 5 *cc* kaltem Malzauszuge.§) Nach $^1/_2$ Stunde fügt er 10 *cc* einer 1 pro-

*) Chemiker-Zeitung **8**, 1142.

**) Dass die Anwesenheit an sich inactiver Körper das Rotationsvermögen activer Körper beeinflusst, ist im allgemeinen bekannt. Der Verfasser macht bei dieser Gelegenheit auf die Wirkung des kohlensauren Kalis auf die Kaliverbindungen von Glutamin, Asparagin und Asparaginsäure aufmerksam, die dadurch von der Linksdrehung zur Rechtsdrehung gebracht werden.

***) Dieser Zusatz ist zuerst von Sickel vorgeschlagen worden.

†) Chemiker-Zeitung **8**, 1141.

††) Pharm. Zeitschrift für Russland **23**, 202.

†††) Chemiker-Zeitung **9**, 319.

§) 50 *g* Malz mit 1 Liter Wasser extrahirt.

centigen Weinsäurelösung hinzu und erhitzt $^1/_2$ Stunde la
Messinggefäss*) mit fest aufgelegtem Deckel im Dampftopf l
Drucke von 3—4 Atmosphären. Nach dem Abkühlen auf
wieder 5 *cc* Malzauszug zugefügt und nach abermals einer ha
mit 15 *cc* Salzsäure und 150 *cc* Wasser $2^1/_2$ Stunden lang a
Wasserbade erhitzt. Hierauf wird die Lösung neutralisirt
bildete Dextrose nach Allihn bestimmt.

Bei dieser Art des Operirens wird eine völlige Lösun
wandlung der Stärke erreicht, ohne dass bei der Behan
hohem Druck eine irgend erhebliche Zersetzung des Zuckers

Nach Soxhlet**) ist bei der Anwendung von Säure
Zuckerbildung aus dextrinartigen und Pektin-Körpern zu be
dass er zur Bestimmung der Stärke vorschlägt, nur mit
verzuckern und die gebildete Maltose zu bestimmen. Hiera
unter der Annahme, dass sich 72—76 % der Stärke in M
wandeln, der Stärkegehalt ermittelt werden.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

F. Hofmeister und W. Lenz.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Analyse des Weines. In seinen »Notizen über We
macht L. Medicus***) auf die durch die Weinsteinabscheid
ten sehr erheblichen Schwankungen im Gehalte dieser Asch
aufmerksam. †) Der Mangangehalt ††) von Aschen reiner

---

*) Auch Soxhlet empfiehlt (Chemiker-Zeitung **9**, 319) Meta
Verzuckerung unter Druck und warnt vor Glas, aus dem bei Hoch
gelöst werde, welches den Zucker zersetzt.

) Chemiker-Zeitung **9, 319.

***) Repert. f. analyt. Chemie **5**, 61.

†) Bei zehn Weinen in minimo rund 31 % $K_2\Theta$, in maximo
in der Reinasche.

††) Vergleiche E. J. Maumené's Arbeiten: Sur l'existence du ma
les vins (Bull. de la Société chimique de Paris **41**, 451) und: Sur l'
manganèse dans les plantes et son rôle dans la vie animale (ebend

nach Medicus nur gering (0,39—2,72 %); dagegen ist die Asche von auf Waldboden gewachsenen Pflanzen, und speciell der Heidelbeeren, sehr reich an Mangan. Kayser fand in der Asche getrockneter Heidelbeeren 1,37 % MnO; Medicus constatirte in der Asche von 3 Heidelbeerweinen 8,8 %, 17,9 %, 6,8 % der Asche an Mn_3O_4 und Heidelbeerliqueur enthielt sogar 20,9 % seiner Asche Mn_3O_4. Ob dieser hohe Mangangehalt zum Nachweis eines Zusatzes von Heidelbeerwein zu Wein herangezogen werden kann, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Bemerkungen von V. Wartha*) zur Bestimmung der schwefligen Säure im Wein können als polemisch hier nur erwähnt werden. Unter Bezugnahme auf die Polemik zwischen Wartha und Liebermann theilt S. Kiticsán**) noch mit, dass sowohl alte fertige Weine (rothe wie weisse), als auch deren Destillate bestimmbare Spuren Ammoniak enthalten. In manchen Weindestillaten hat Verfasser auch Ameisensäure gefunden. Versetzt man ein Weindestillat mit Silbernitrat, so bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher jedoch nicht, wie Wartha***) annimmt, aus schwefligsaurem Silber, sondern aus einer organischen Silberverbindung, eventuell neben schwefligsaurem Silber, besteht.

Versuche von Massanori Ogáta†) über die Wirkung der schwefligen Säure ergaben, dass dieselbe ein intensives Gift ist. Schon ein Gehalt von 0,04 % brachte nach einigen Stunden bei Thieren Dyspnoë und Trübung der Hornhaut hervor. Die Ursache der schädlichen Wirkung muss auf das Verhalten der schwefligen Säure gegen

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 200. Vergleiche auch die Abhandlungen: „Ueber die Anwendung der schwefligen Säure in der Kellerwirthschaft und den Schwefelsäuregehalt des Weines" von L. Roesler, „Ueber den Nachweis und die Bestimmung der schwefligen Säure und Schwefelsäure in Wein" von B. Haas und „Ueber den Einfluss der schwefligen Säure auf Most und Wein, sowie die Vermehrung des Schwefelsäuregehaltes desselben durch in der Kellerwirthschaft gebräuchliche Manipulationen" von Leopold Weigert, welche das 4. Heft der Mittheilungen der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation (Wien, Frick 1885) bringt. Durch Mittheilung der Analysen von über 700 Weinen verschiedener Länder dürfte dieses Heft bei Beurtheilung von Untersuchungsresultaten besonderen Werth haben. Neue analytische Methoden bringt das Heft nicht.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16, 1179.

***) Diese Zeitschrift **20**, 459.

†) Archiv für Hygiene **2**, 223; Chem. Central-Bl. [3. F.] **15**, 694.

das Blut zurückgeführt werden. Durch SO_2 entfärbtes B
Spectralapparate keine Absorptionsstreifen mehr.

Eine Beziehung zwischen Alkohol- und Ext
reiner Weine will Jay*) gefunden haben. Dividirt man
gehalt des Weines, in Grammen per Liter ausgedrückt, d
koholprocentgehalt desselben, so erhält man einen Quotiente
Rothweinen mindestens 1,81, bei Weissweinen mindestens
und im Mittel vieler Versuche zu 2,05 respective 1,69 gef
Ein Alkoholzusatz lässt den Quotienten unter die angegeb
sinken.

E. Egger**) gelang es nie, in reinen Naturweinen
nachzuweisen, dagegen zeigten sich Weine, welche mit
haltigem Brunnenwasser versetzt waren, auch salpetersäure
Nachweis von Spuren Salpetersäure verdampft Verfasser b
100 *cc* desselben zum dünnen Syrup, fällt mit absolutem Alk
verdunstet das Filtrat unter Zusatz von Wasser und Thierl
circa 10 *cc*, und erhält nun nach dem Filtriren eine farbl
fung direct geeignete Flüssigkeit. Rothweine müssen zuerst
gefällt werden, man filtrirt dann heiss, entfernt aus den
überschüssige Blei mit Magnesiumsulfat, und verfährt mit de
letzterem Niederschlage wie für Weisswein angegeben. Zur F
werden mehrere Tropfen der betreffenden Flüssigkeit in e
fliessen gelassen, in welchem sich einige Körnchen Diphe
1 *cc* concentrirte Schwefelsäure befindet; bei Gegenwart
säure tritt sogleich oder in nicht allzu langer Zeit Bla
Die Methode gestattet noch 0,5 *mg* N_2O_5 in 1 *l* Wein
Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in Wein
die Methode von Schulze-Tiemann geeignet.***)

Mittheilungen über die Zusammensetzung der
und nach dem Entsäuern von Carl Amthor†)

---

*) Rev. univ. de la dist. durch Chemiker-Zeitung 8, 143
hierzu auch Jay's Note sur „l'extrait sec." (Bull. de la soc. chim.
217). Dasselbe wird den Weinen beigemischt, um den Verdunst
künstlich zu erhöhen. Es ist kenntlich an der durch seinen Gluk
tringehalt bedingten Rechtsdrehung, sowie an seinem in der A
baren Borsäuregehalt.

**) Archiv für Hygiene, im Sonderabdruck vom Verfasser ein

***) Vergl. J. M. Eder, diese Zeitschrift 16, 299.

†) Repert. für analyt. Chemie 5, 19.

rungsversuche mit gegypsten Mosten von R. Kayser*) können möglicherweise bei Beurtheilung analytischer Resultate verwerthet werden und mögen daher hier erwähnt werden.

Der unvergährbare Bestandtheil des käuflichen Stärkezuckers**) ist von C. Schmitt, A. Cobenzl, Josef Rosenhek und A. Pfeiffer***) studirt worden. Zur Darstellung der unvergährbaren Bestandtheile liessen die Verfasser 5 *kg* käuflichen Traubenzucker in 20 procentiger Lösung bei 18—20° C. vergähren.†) Die filtrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade möglichst stark eingedampft, der erhaltene Syrup noch warm in eine geräumige Flasche gebracht, und wiederholt mit erneuten Mengen absoluten Alkohols gründlich durchschüttelt. Hierbei wird aus dem Syrup eine krümliche, gelblichgraue Masse erhalten, welche, in einer Schale mit dem Pistill unter Zusatz eines Gemisches gleicher Theile absoluten Alkohols und wasserfreien Aethers bei Abhaltung feuchter Luft kräftig durcharbeitet, zu einem grauen Pulver zerfällt. Dasselbe wird mittelst Saugpumpe abgesogen, mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltene graue Substanz kann durch anhaltendes Kochen ihrer 40 procentigen wässrigen Lösung mit viel frisch ausgeglühter reiner Thierkohle, Fällen der filtrirten und concentrirten Lösung durch Eingiessen in einen grossen Ueberschuss ††) eines Gemisches aus gleichen Theilen absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether unter kräftigem Schütteln etc. als weisses Pulver erhalten werden. Diese Verbindung bezeichnen die Autoren mit dem Namen »Gallisin«.

Das Gallisin ist in wasserfreiem Aether, Chloroform, Kohlenwasserstoffen unlöslich, äusserst schwer löslich in absolutem Alkohol, etwas leichter in Methylalkohol und in Eisessig oder in einem kochenden Gemisch gleicher Theile Eisessig und absolutem Alkohol. Die Lösungen werden auf Zusatz von wasserfreiem Aether flockig gefällt. Das Gallisin ist äusserst hygroskopisch und löst sich leicht in Wasser. Die concentrirte wässrige Lösung des Gallisins reagirt sauer, gibt mit Bleiace-

*) Repert. für analyt. Chemie 5, 127.

) Vergl. die grundlegenden Arbeiten Neubauer's, diese Zeitschrift **15, 188; **16**, 201; **17**, 321.

***) C. Schmitt, Mittheilungen aus der amtlichen Lebensmittel-Untersuchungs-Anstalt zu Wiesbaden, Berlin bei Friedländer & Sohn; auch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **17**, 1000 und 2456.

†) Die Gährung war nach 5—6 Tagen vollendet.

††) Etwa 1 Theil Syrup auf 50 Theile Gemisch.

tat, Bleiessig, Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat, Eisenchl tinktur, Chlorcalcium, Chlorbaryum keine Reaction, mit Ba nur in sehr concentrirter Lösung geringe weisse Fällung, beso Zusatz von Alkohol. Silbernitrat wird beim Erwärmen, beso Zusatz von etwas Ammoniak, lebhaft zu metallischem Silber Uebermangansaures und rothes chromsaures Kali werden reducir Fehling'sche und Knapp'sche Lösung, letztere leichter al Im Mittel einiger Versuche reducirten 0,05 *g* Traubenzucker Menge titrirter Lösung wie 0,109784 *g* Gallisin. Concentrirte lösungen verhindern die Fällung von Eisensalzen mit Ammoı Alkalihydraten vollständig. Bei Behandlung mit verdünnten säuren oder Oxalsäure geht das Gallisin in Traubenzucker über lisin mit frischer Hefe oder Käseferment in wässriger Lösung gährt nicht; verdünnte Gallisinlösungen zersetzen sich bald u hafter Schimmelpilzbildung. Das Gallisin dreht die Ebene d sirten Lichtes nach rechts; das specifische Drehungsvermögen s nähernd proportional mit zunehmender Menge des Lösungsmitt

Die Darstellung des Gallisins aus gallisirtem Wein gela mehrmaliges Behandeln des zähen Verdunstungsrückstandes eine Menge Wein mit warmem Methylalkohol, Behandeln der Lö Thierkohle, Fällen mit viel absolutem Aethylalkohol, Lösen sogenen Niederschlages in sehr wenig Wasser und Fällen diese mit Aether-Alkohol.

Bei physiologischen Versuchen zeigte das Gallisin kein Wirkung. Bezüglich weiterer Angaben der Autoren betreffend mische Verhalten des Gallisins kann hier nur auf das Origin genommen werden.

Jay**) macht darauf aufmerksam, dass man bei Unters eines Weines auf fremde Farbstoffe mit Hülfe von A

---

*) Das Gallisin charakterisirt sich also als ein Zwischenproduct wandlung von Stärke in Traubenzucker. Bezüglich Beschreibung eine demselben nahestehenden Körpers vergleiche Stanislas Schubert: „ Verhalten des Stärkekornes beim Erhitzen" (Sitzungsberichte d. kais Wissensch. II. Abth. **40**, Juliheft; vom Verfasser eingesandt).

) Bull. de la Soc. chim. de Paris **42, 166. Arch. d. Pharm. Jay's Mittheilungen: Note sur le vinicolore (Bull. de la soc. chim **42**, 217) und Sur une substance employée pour colorer les vins (eb **42**, 167) können im Anschluss hieran nur erwähnt werden.

hol 15—20 *cc* des Weines mit Ammoniak eben deutlich alkalisch*) machen, und mit 3—4 *cc* Amylalkohol ausschütteln muss. Arbeitet man zur Entdeckung sehr geringer Mengen Farbstoffe selbst mit einem beträchtlichen Volum**) des Weines, so erscheint der Amylalkohol oft farblos, trotzdem er den Farbstoff enthält. Er muss daher abgehoben, filtrirt und über einem Seidenfaden verdunstet werden. Wird letzterer hierbei rosa gefärbt, so ist dem Wein sicher ein künstlicher, und wahrscheinlich ein Theerfarbstoff beigemischt. Das Verfahren ermöglicht, Purpurin und »Pourpre d'orseille« in Mengen von 0,00015 *g* per Liter, Rouge de Bordeaux, Biebricher Scharlach und Ponceau in solchen von 0,0015 *g* per Liter nachzuweisen. Nimmt man jedoch zum Uebersättigen des Weines Ammoniak in grossem Ueberschuss, so ist der Nachweis dieser Farbstoffe bei Weitem nicht so empfindlich. Nur Orange Poirrier No. 3 liess sich in beiden Fällen noch zu 0,001 *g* per Liter nachweisen.

Blarez und Lys***) theilen mit, dass zu Weinfärbung neuerdings Sulfonderivate von Farbstoffen verwendet werden, welche durch Ammoniak in grün umgewandelt werden. Wein, welcher diese Farbstoffe enthält, färbt beim Kochen mit Wolle letztere rosa (nicht hochroth wie beim Rouge de Bordeaux, de Biebrich etc.). Die gefärbte Wolle wird, wie auch bei gewissen reinen Weinen, durch Ammoniak grün. Zur Entdeckung der in Rede stehenden Farbstoffe empfehlen die Verfasser 20 *cc* Wein während einiger Minuten mit 5 *g* braunem Bleisuperoxyd zu schütteln und dann zu filtriren. Fliesst die Flüssigkeit rosafarben oder roth ab, so ist einer der erwähnten Farbstoffe vorhanden; Naturwein oder mit anderen vegetabilischen oder organischen Farbstoffen gefärbter Wein soll bei dieser Behandlung entfärbt werden.†)

Vinolin (nach Gabba eine Mischung von 3 Anilinfarben) soll sich im Weine, wie Chiappe††) angibt, dadurch erkennen lassen, dass das Untersuchungsobject beim Versetzen mit Bleiessig einen zinnoberfarbenen Niederschlag unter Entfärbung der Flüssigkeit gibt. Beim Be-

*) Auf 100 *cc* Wein genügten 2 bis höchstens 3 *cc* Ammoniak.

**) 100 *cc* bei des Verfassers Versuchen.

***) Bull. de Pharm. de Bordeaux durch Arch. d. Pharm. **222**, 785.

†) Diese Angaben bedürfen jedenfalls der Bestätigung, da es zunächst nicht recht ersichtlich ist, warum Bleisuperoxyd sich z. B. zu Fuchsin anders verhalten sollte, als Mangansuperoxyd, welches bekanntlich nur vegetabilische Farbstoffe fast oder ganz entfärbt. W. L.

††) L'Orosi **7**, 395 durch Arch. d Pharm. **223**, 203

handeln mit Zink und Schwefelsäure nimmt ein mit Vinoli Wein die Farbe einer Lösung von Methylanilinviolett an.

Viele unrichtige und sich widersprechende Angaben i ratur haben R. Kayser*) veranlasst, das Verhalten der Fucl Reagentien zu studiren, und Methoden zum Nachweis derselb wein auszuarbeiten. Letztere zerfallen in eine Vorprüfung Hauptprüfung. Zur Vorprüfung werden 100 *cc* Wein mit losem Amylalkohol tüchtig geschüttelt und der abgehobene A spectroskopisch geprüft. Falls erhebliche Mengen Fuchsin — ob gewöhnliches oder Säurefuchsin**) — vorhanden, so zei charakteristische Rosanilin-Absorptionsstreif zwischen D und I sem Falle übersättigt man den Wein mit Ammoniak und sc dem Amylalkohol; ist die sich ansammelnde Amylalkoholsc gefärbt, so war nicht Säurefuchsin, sondern gewöhnliches Fi handen. Bleibt der Amylalkohol farblos, so war Säurefuchs sache des Absorptionsstreifens.

Hat die Vorprüfung negative oder zweifelhafte Resultat so schreitet man zur Hauptprüfung. Man versetzt 100 *cc* mählich mit kleinen Mengen feingepulvertem Barythydrat bis sättigung, welche am Umschlag der Rothweinfarbe in blaugrü ist, erwärmt ungefähr 2 Stunden im Dampfbade, filtrirt nacl kalten und wäscht mit soviel Wasser aus, dass das Filtrat trägt. Bei reichlichem Vorhandensein von gewöhnlichem Fuchs sich das Rosanilin als solches oder in Verbindung mit Ger Niederschlage auf dem Filter; nur eine dem Flüssigkeitsqu sprechende Menge bleibt gelöst und findet sich neben etwa v Rosanilinsulfosäure im Filtrate. Letzteres wird auf etwa 1 dunstet, nochmals filtrirt und spectroskopisch geprüft.***) I niederschlag auf dem Filter wird mit Wasser in einen Schüt gebracht, mit Bleiessig und Ammoniak versetzt und mit A geschüttelt. Beim Vorhandensein von Rosanilin im Niedersc der Amylalkohol roth gefärbt und zeigt den entsprechenden A streifen.

---

*) Repert. f. analyt. Chemie **4**, 296.

**) Fuchsin S, Säurerubin, Rosanilinsulfosäure.

***) Auf diese Weise hat Kayser noch 0,0002 *g* Säurefuchsin in sehr stark gefärbten und gerbstoffreichen italienischen Weines nachwei

In Bodensätzen aus Weinfässern kann Rosanilin, nicht aber Säure-Fuchsin vorkommen, da letzteres durch Gerbstoff nicht gefällt wird. Solche Bodensätze werden mit warmem Weingeist erschöpft, die Flüssigkeit mit Wasser auf das Dreifache verdünnt, mit Bleiessig und Ammoniak versetzt und mit Amylalkohol ausgeschüttelt.

Selbstverständlich kann man die verschiedenen Amylalkoholausschüttelungen nach dem Verdunsten des Amylalkohols zu Färbeversuchen mit Wolle oder Seide verwenden, und die gefärbten Fäden noch weiteren Prüfungen unterwerfen.

Zum Nachweis der Oxyazofarbstoffe dampft F. Strohmer*) 50 *cc* des zu untersuchenden Weines**) auf etwa die Hälfte, kocht 10—20 Minuten mit einigen Faden ungebeizter, reiner, weisser Schafwolle und wäscht letztere dann mit Wasser aus. Bei Anwesenheit nur sehr geringer Mengen eines Oxyazofarbstoffes zeigt sich die Wolle deutlich gefärbt und zwar bei Ponceau R dunkelroth, Ponceau RR hellroth, Bordeaux B bläulich bordeauxroth, Bordeaux R röthlich bordeauxroth, Croceïn-Scharlach violettroth, Biebricher Scharlach violettroth (Säurefuchsin violettrosa). Wird die gewaschene Wolle im Trockenschrank getrocknet und hierauf in einem Reagensgläschen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt, so wird Säure wie Faser lebhaft und charakteristisch gefärbt, und zwar bei Ponceau R und RR schön und feurigroth, Bordeaux B und R, sowie Croceïn-Scharlach tief indigoblau, Biebricher Scharlach dunkelgrün. Echter Rothwein färbt Wollfaser schwach schmutzig-bräunlich-roth und bei Behandlung mit Schwefelsäure wird die Faser in ein schmutziges undefinirbares Braun verwandelt (ebenso bei Gegenwart von Säurefuchsin). ***) Weissweine und Liqueure, welche mit Oxyazofarbstoffen gefärbt sind, entfärben sich mit Zinkstaub und Ammoniak, oder auch mit alkalischer oder salzsaurer Zinnchlorürlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch, †) langsamer die mit solchen Farbstoffen beladenen Wollfasern.

Bei extractärmeren hellen Weinen kann man 25 *cc* zur Trockne

---

*) Archiv für Hygiene; im Separatabdruck vom Verfasser eingesandt.

**) Liqueure werden zweckmässig zuvor mit Wasser verdünnt und etwas Weinstein zugesetzt.

***) Weine und Liqueure, welche ausschliesslich durch Säurefuchsin gefärbt sind, werden durch fixe Alkalien sofort entfärbt.

†) Echter Rothwein wird bei ersterer Behandlungsweise schmutzig gelbgrün, mit alkalischer Zinnchlorürlösung blaugrau.

verdunsten, den Farbstoff mit 90 procentigem Alkohol aufnehmen Lösung in einem weissen Porcellanschälchen verdunsten und den stand zur Erzielung der oben angegebenen Farbenreactionen mit centrirter Schwefelsäure behandeln.

Nähere Angaben über die spectroskopische Untersuchung des stoffs in Wein machen J. Uffelmann*) in seinen »Spectrosko hygienischen Studien« und H. W. Vogel**) in seiner polemischen theilung »Ueber die Bedeutung der spectroskopischen Untersuch für die analytische Chemie«; beide Arbeiten können hier nur er werden. Dasselbe gilt von den Angaben L. Mourad Krohn' über die elektrolytische Untersuchung der Farbstoffe im Rothwein

Ueber Untersuchung und Beurtheilung des Honigs. †) Bek lich tragen die Bienen jede ihnen zusagende Süssigkeit als unmitte Nahrung oder zur Aufspeicherung als Honig in den Stock. In der sagt ihnen der Nektar der Blüthen am besten zu und wird gesam in Ausnahmefällen können jedoch auch andere süsse Ausschwitz eingetragen werden. Für Deutschland kommt an solchen wohl h sächlich die als Honigthau bekannte Ausschwitzung vieler Blätter † Betracht. Honig, welcher zum Theil aus solchem Honigthau be besitzt je nach seinem Gehalt an letzterem eine von dem gewöhnl Blüthenhonig mehr oder minder abweichende Zusammensetzung theilweise Eigenschaften, welche denen eines mit Stärkesyrup vers Honigs ähnlich sind. Honig von Honigthau ist nun durch Klin Hänle†††) und Carl Amthor,§) von letzterem unter der Bezeic Coniferen-Honig oder Wald-Honig, beschrieben und untersucht w Die von Amthor untersuchten Proben drehten in 5 procentiger L die Ebne des polarisirten Lichtes (Polarimeter von Laurent

---

*) Archiv für Hygiene **1**, 443; Chemiker-Zeitung **8**, 521. Vergleiche die spectroskopische Untersuchung des Weins nach Uffelmann auf (Archiv für Hygiene **1**, 497; Chemiker-Zeitung **8**, 823) und auf Mineral (Archiv für Hygiene **2**, 196; Chemiker-Zeitung **8**, 1232).

) Repert. f. analyt. Chemie **4, 259.

***) Journ. de Pharm. et de Chim. **9**, 298.

†) Vergleiche diese Zeitschrift **24**, 135.

††) Der Roggenhonigthau, welcher vom Mycelium der Sphacelia se Leveillé bezw. durch dessen Einwirkung abgesondert wird, besitzt einen so u nehmen Geruch, dass ihn die Bienen nicht aufsuchen, wohl aber andere Ins

†††) Repert. für analyt. Chemie **5**, 166.

§) Repert. für analyt. Chemie **4**, 361; **5**, 163.

+ 42′ bis + 1° 54′ und enthielten nur Spuren Chlor und Schwefelsäure, während Alkohol die Lösungen milchig fällte. Die Fällung enthielt nach neueren Untersuchungen Amthor's einen dextrinartigen Körper.

Bei einem von Amthor untersuchten Honig hatte sich oben eine linksdrehende (lävulosereiche) und unten eine rechtsdrehende (dextrosereiche) Schicht abgeschieden. Diese Umstände lassen, wie ich bereits früher*) hervorgehoben habe, es nothwendig erscheinen, rechtsdrehenden Honig nicht ohne specielle Untersuchung auf Rohrzucker oder die unvergährbaren Bestandtheile des Stärkezuckers zu verwerfen. Nach Klinger kann man zu diesem Zwecke entweder vergohrene Honiglösung polarimetrisch prüfen, oder 10—20 *g* Honig, in der gleichen Menge Wasser gelöst, mit 40 bezw. 80 *ccm* 90 procentigem Weingeist versetzen, das Gemisch auf dem Wasserbade bis circa 70° C. erhitzen und mit 40 bezw. 80 *cc* absolutem Alkohol fällen. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen, in Wasser gelöst und die Lösung zu 50 *cc* aufgefüllt. Diese Lösung war bei allen echten Honigproben im 20 *mm* langen Rohr des Wild'schen Polaristrobometers optisch inactiv, während die Lösung der Alkoholfällung aus einem absichtlich mit nur 6,6 % Stärkesyrup versetzten Honig + 0,5° Wild drehte. Der bekanntlich zum grossen Theil aus Stärkesyrup bestehende Schweizer Tafelhonig gab, so behandelt, eine Drehung von + 17,5° Wild. Das Vergährenlassen der 15 procentigen Honiglösungen nahm bei Klinger's Versuchen bis zur völligen Beendigung der Gährung (bei Zimmertemperatur von nicht unter 16° C.) volle 8 Tage in Anspruch, erwies sich also für rasche Untersuchungen nicht geeignet, obgleich die Resultate sonst sicher erschienen, da auch die rechtsdrehenden Naturhonige Klinger's entweder optisch inactive oder schwach linksdrehende vergohrene Flüssigkeiten resultiren liessen. Dagegen hat Max Barth**) echte, d. h. durch Bienen von Pflanzen eingetragene Honige untersucht, welche, in 20 procentiger Lösung vergohren, eine rechtsdrehende Flüssigkeit entstehen liessen. Barth gibt jedoch an, dass diese Gährungen anfangs zwar flott vor sich gingen, später aber durch entstehenden Essigstich beeinträchtigt wurden. Als Ursache der resultirenden Rechtsdrehung sieht er Honigdextrine an, welche nach seinen Angaben in manchem Honig schon durch Einwirkung des natürlichen Säure- und Fermentgehaltes

*) Diese Zeitschrift **24**, 136: Repert. für analyt. Chemie **4**, 371.

) Pharm. Centralhalle **26, 88; vom Verfasser eingesandt.

im Honig, ebenso auch beim Invertiren mit Salzsäure und bei
rung verändert werden, d. h. ihre Rechtsdrehung verlieren so

In jedem Falle unterscheiden sich die Dextrine der normale
von denen der meisten Stärkezuckersyrupe dadurch, dass die Verg
producte der ersteren mit Alkohol keine oder nur eine äussers
fügige lockerflockige Alkoholfällung geben, während die der
starke, amorphe, klebrige, sich schwer absetzende Niedersch
Alkohol liefern.

Die Rechtsdrehung, welche das Vergährungsproduct der 2
tigen Honiglösung im 200 *mm* langen Rohr zeigt, soll nach Ba
Naturhonigen etwa 12⁰ Ventzke nicht übersteigen; dieselbe
nur bei einem der von ihm untersuchten echten Honige + 8⁰

Bezüglich der Angaben Barth's über die Resultate der
veröffentlichten acht Honiguntersuchungen kann hier nur auf d
nal Bezug genommen werden.

Untersuchung der Fette. Die Schmelzpunktbestimmu
R. Bensemann**) aus, indem er in ein etwa in der Hälf
Länge zur Capillare verjüngtes und am verjüngten Ende gesc
Röhrchen 1—2 Tropfen der zu prüfenden geschmolzenen Subst
über die Verjüngung des Rohres bringt, vollkommen erstarren l
dann wie gewöhnlich in einem geeigneten Bade erwärmt. Die
ratur, bei welcher die erstarrte Masse herabzufliessen beginnt,
«Anfangspunkt des Schmelzens», die Temperatur, bei welcher d
Spur von Trübung des Fetttropfens verschwindet, als «Endp
Schmelzens» notirt.

Bensemann legt auf den Schmelzpunkt der wasserun
Fettsäuren besonderes Gewicht. Zur Darstellung derselben

*) Ich kann dieser Ansicht nicht beistimmen, da die Dextrine i
und Sieben's Versuchen sich weit resistenter gegen die Einwirkung
und gegen die Gährung erwiesen haben, als dies für das Barth'sc
dextrin der Fall zu sein scheint. Der von Barth beobachtete recht
Honigbestandtheil dürfte den Zuckerarten näher stehen, als den I
Eventuell liegt die Vermuthung nahe, dass derselbe bei vollständi
gährung, wie in den Versuchen Klinger's, ein optisch inactives Ver
product entstehen lässt. Mit dieser Ansicht stehen auch E. Maume
beiten (Comptes rendus **100**, 1505; Chemisches Centralblatt [3. F.] 1
Einklang, während dieselben Barth's Angabe, dass bei der Vergähru
Dextrose, zuletzt Lävulose vergähre, nicht zu bestätigen scheinen.

) Repert. f. analyt. Chemie **4, 165.

5 *g* Fett mit 2 *g* Aetzkali und 25 *g* Alkohol verseift, 250 *g* Wasser zugefügt, das Ganze bis zur Verjagung des Alkohols im Wasserbade erhitzt, Salzsäure im Ueberschuss zugefügt und so lange erwärmt, bis die ausgeschiedenen Fettsäuren sich als klare Schicht abgeschieden haben. Dieselben werden erstarren gelassen, auf gut befeuchtetem Filter zur Entfernung der Salzsäure mit kaltem Wasser, schliesslich mit einem halben Liter heissem Wasser gewaschen und bei 90—100 ° getrocknet.

Als bei zuverlässig reinen Fetten erhaltene Resultate gibt Bensemann die folgenden an:

	Anfangspunkt des Schmelzens bei dem Fette °C.	Gehalt des Fettes an wasserunlöslichen Fettsäuren %	Anfangspunkt des Schmelzens der wasserunlöslichen Fettsäuren des Fettes °C.	Endpunkt des Schmelzens der wasserunlöslichen Fettsäuren des Fettes °C.
Kuhmilchfett	34—35	87,77	42—43	45—46
Sesamöl	flüssig	95,86	25—26	23—30
Baumwollsamenöl	„	95,75	39—40	42—43
Baumöl (Olivenöl) . . .	„	95,43	23—24	26—27
Rüböl, raffinirt	„	95,14	18—19	21—22
Erdnussöl	„	95,86	31—32	34—35
Cacaofett aus:				
Maracaibo-Kernen . .	25—26	94,59	48—49	51—52
Carracas- „ . .	27—28	95,31	48—49	51—52
Trinidad- „ . .	26—27	95,65	49—50	52—53
Portoplata „ . .	28—29	95,46	49—50	52—53
Machala-Guajaquil-Kern.	28—29	95,24	49—50	52—53

Im Anschluss an die Veröffentlichungen von Hausamann,*) Max Gröger,**) Yssel de Schepper und Geitel***) zeigt Carl Zulkowsky†) wie durch die von den genannten Autoren ausgebildete Titrirmethode fast Alles ermittelt werden kann, was bei Werthbestimmung der Fette in Frage kommt. Da das Verfahren Zulkowsky's keine Modification der bereits in dieser Zeitschrift besprochenen analytischen Methoden bietet, so kann auf die betreffenden Abhandlungen hier nur aufmerksam gemacht werden.

*) Diese Zeitschrift **21**, 447.

) Ebendaselbst **22, 289, 459.

***) Ebendaselbst **22**, 456.

†) Bericht d. Deutsch. Chem. Gesellschaft zu Berlin **16**, 1140, 1314.

Ueber die quantitative Bestimmung der Chinaalk
Y. Shimoyama*) ausgedehnte vergleichende Versuche
nach denselben gibt sowohl die Methode der Pharmakopöe
diejenige von Eykman**) zu niedrige Resultate. Dagegen
Extraction nach H. Meyer eine vollständige. Shimoyama
daher nach Meyer, ändert aber den zweiten Theil des Me
Verfahrens***) dahin ab, dass er eine 5 *g* Rinde entsprechen
des Auszuges in einer Schale mit 20 *cc* 2 procentiger Schwefel
setzt, unter fortwährendem Umrühren auf dem Wasserbade v
befreit und bis auf etwa 20 *cc* eindampft. Die Flüssigkeit w
Filter und Schale sorgfältig nachgewaschen, das Filtrat in ei
chen mit 1 *g* Magnesia usta versetzt und unter fortwährende
ren auf dem Wasserbade eingetrocknet. Das zurückgeblieben
Pulver wird mit heissem Chloroform vollständig ausgezog
Chloroformextract bei sehr gelinder Wärme verdunstet, und s
bei 100 ° C. getrocknet.

In einer zweiten Veröffentlichung††) über die Bestimm
in den Gesammt-Alkaloiden enthaltenen Chinin
der Verfasser auf Grund seiner Versuche zu folgenden Schlüs

1) Die von de Vrij†††) empfohlene Vorschrift zur Bestim
Chinins neben anderen China-Alkaloiden, nach welcher man die
alkaloide in 20 Theilen 1,6 % Schwefelsäure enthaltenden W
löst und dann mit 30 Theilen reinem Weingeist versetzt,
gehalten werden, um der Fällung von Cinchonidinherapathit vo
De Vrij's Methode ist jedoch nur dann brauchbar, wenn d
gehalt in einer Alkaloidmischung über 30 % beträgt und ma
alle Fälle anwendbare Correctur finden könnte. Letzteres ist
möglich, und deshalb de Vrij's Methode zu verwerfen.

2) C. Hielbig's §) Vorschrift zur Trennung des Ch
Cinchonidin ist unbrauchbar weil die Verdünnung nicht hinre

*) Archiv d. Pharm. **222**, 695.

) Vergl. diese Zeitschrift **22, 292.

***) Siehe diese Zeitschrift **22**, 293.

†) Eine anderthalbstündige Extraction ist meist genügend; be
schreibung des vom Verfasser empfohlenen Extractionsapparates nac
Meyer kann nur auf das Original Bezug genommen werden.

††) Archiv d. Pharm. **223**, 81.

†††) Diese Zeitschrift **21**, 296.

§) Diese Zeitschrift **20**, 144.

Cinchonidin-Herapathit in Lösung zu erhalten. Zur quantitativen Abscheidung des Chinins aus Lösungen, welche neben indifferenten Körpern keine anderen Alkaloide enthält, ist sie brauchbar.

3) Im Gegensatze zu Christensen*) findet Shimoyama, dass sich bei Fällung in der Wärme unter Zusatz von überschüssigem Reagens kein Chininperjodsulfat bildet. Der in der Kälte abgeschiedene Chininherapathit ist amorph und leichter löslich als der krystallisirte.

4) Alle Bemühungen, Chinin neben Cinchonidin als Herapathit zu bestimmen, müssen daran scheitern, dass bei irgend erheblichen Mengen Cinchonidin dieses zum Theil mitfällt.

Auch durch Aether lässt sich Chinin nicht von Cinchonidin trennen.

Mit Rücksicht auf die von ihm dargethane Unbrauchbarkeit der bisher zur Trennung der Chinaalkaloide benützten Methoden hat Shimoyama in dritter Mittheilung**) ein Verfahren angegeben, welches brauchbarer sein soll. Zur Bestimmung des Chinins in dem durch Extraction gewonnenen Alkaloidgemisch werden mindestens 0,5 *g* des letzteren in einem Becherglase unter Zusatz von möglichst wenig sehr verdünnter Essigsäure in etwa 30—40 *cc* Wasser bei gelinder Wärme gelöst, nach dem Erkalten von den unlöslichen Substanzen in ein gewogenes Becherglas abfiltrirt, das Filter sorgfältig nachgewaschen und das Filtrat mit einer sehr verdünnten Natronlauge neutralisirt; sollte hierbei eine unlösliche Substanz sich abscheiden, so filtrirt man dieselbe durch ein möglichst kleines Filtrum und versetzt das Filtrat mit einer angemessenen Menge einer bei 18° gesättigten Natriumoxalat-Lösung.***) Die Flüssigkeit wird im Wasserbade auf 8—10 *g* eingedampft, bis nach dem Erkalten eine erhebliche Abscheidung erfolgt.†) Man versetzt nun den Inhalt des das Ganze enthaltenden Becherglases mit 10—15 *cc* Wasser, rührt so lange um bis die mit dem Oxalat-Niederschlage ausgeschiedene schmierige Masse völlig gelöst ist und stellt unter öfterem Umrühren 3 Stunden lang bei 18° bei Seite. Man bestimmt das Gewicht des Inhaltes vom Becherglase, sammelt den Niederschlag auf einem Doppelfilter, wäscht unter Anwendung einer Saugpumpe einige Male mit einer bei 18° gesättigten Chininoxalatlösung aus,

*) Diese Zeitschrift **21**, 297.

) Archiv d. Pharm. **223, 209.

***) 1 *cc* für je 0,1 *g* des in Arbeit genommenen Alkaloidgemenges.

†) Wenn während des Abdampfens eine schmierige Masse sich abscheidet, so muss dieselbe abfiltrirt und mit heissem Wasser gut nachgewaschen werden.

spült mit 50 *cc**) gesättigter Lösung von Chininoxalat in räumigen Kolben, schüttelt denselben 15—20 Minuten lang stellt unter öfterem Schütteln 2 Stunden lang bei 18° bei : Niederschlag wird auf einem bei 110° getrockneten und Doppelfilter gesammelt und mit gesättigter Chininoxalatlösung wendung einer Saugpumpe ausgewaschen. Man wiegt das fe mit dem Niederschlag zwischen Uhrgläsern um die darin Menge gesättigter Chininoxalatlösung zu erfahren, trocknet und wiegt wieder. Zieht man für jeden Gramm der ermittelte differenz (Menge des Wassers der gesättigten Chininoxalatlösung von der erhaltenen Menge des trockenen Chininoxalates ab man die Menge des gefällten Chininoxalates. Zieht man letzte oben bestimmten Gewicht des Becherglas-Inhaltes ab, so erhä Menge der Mutterlauge. Durch Multiplication des Gewichtes Grammen mit 0,00064 erhält man die Menge des in der Mutter verbliebenen Chininoxalates, welche derjenigen des abgeschied als Correctur zugezählt werden muss. 1 *g* Chininoxalat 0,878 *g* Chinin. Bei der Bestimmung muss die angegebene genau inne gehalten werden; kleine Temperaturschwankunge bedeutende Differenzen in den Resultaten. Enthält die Ges der Alkaloide nur etwa 20 % Chinin, so fängt die Oxalat bisweilen erst nach 2—3 Stunden an. Zur vollständigen A des Chininoxalates ist es wichtig, die Flüssigkeit öfter umzur einem Chiningehalt der Gesammt-Alkaloide von weniger als die Methode nicht brauchbar.

Nachdem W. F. Koppeschaar**) in seiner Arbeit Chininsulfat des Handels etc. mitgetheilt hat, dass reines sich weder durch Umkrystallisiren des officinellen Sulfates aus noch auch durch Abscheidung, beziehungsweise Umkrystall weinsaurem oder oxalsaurem Chinin aus cinchonidinhaltige

*) Enthält das Alkaloidgemenge mehr als 50% Cinchonidin, so Chininoxalat-Lösung angewendet werden, als zur Lösung des Cinchon erforderlich ist.

) Diese Zeitschrift **24, 362, bezw. 370 u. 371; Pharm. Journa actions **15**, 809.

***) Nach Hesse (vergleiche dessen „The testing of quinine su optical Method“, Pharm. Journ. and Transactions **15**, 869) lässt s Cinchonidin enthaltendes Chininsulfat ohne grosse Mühe durch zwei krystallisiren aus kochendem Wasser vom Cinchonidin befreien.

gewinnen lasse, erklärt de Vrij*) aus dieser Beobachtung Koppeschaar's die von ihm gemachte Wahrnehmung, dass die Methode Shimoyama's sich nicht dazu eignet, aus einem etwa 11 % Cinchonidinsulfat enthaltenden Gemisch desselben mit Chininsulfat das Chinin abzuscheiden. de Vrij betrachtet die Abscheidung des Chinins als Herapathit, wenn gut ausgeführt, noch immer als sehr genaue Methode, deren neueste Modificationen er demnächst zu veröffentlichen beabsichtigt. Derselben Ansicht ist bekanntlich auch Koppeschaar.

Im Anschluss hieran mögen noch die Angaben von A. Petit**) über Prüfung der Chinarinden erwähnt werden, obwohl sie wesentlich Neues nicht bringen.

Acidum carbolicum liquefactum soll ein Gemisch aus 100 Theilen krystallisirter Carbolsäure und 10 Theilen Wasser sein. Die Pharmakopoe lässt den Gehalt dieser Mischung durch eine Bromtitrirung ermitteln. Einfacher ist folgende, von Schlickum***) angegebene Probe. In einem fein graduirten Cylinder werden genau 10 *cc* der zu prüfenden Säure mit genau 10 *cc* Wasser (bei 20 ° C.) geschüttelt und nach dem Absetzen das Volumen der unteren Säureschicht abgelesen.

Eine Mischung aus:

						ergibt eine Höhe der (unteren) Säureschicht von
100	absol.	Phenol	und	5	Wasser	12,60 *cc*
«	«	«	«	6	«	12,45 «
«	«	«	«	7	«	12,30 «
«	«	«	«	8	«	12,10 «
«	«	«	«	9	«	12,00 «
«	«	«	«	10	«	11,85 «
«	«	«	«	11	«	11,70 «
«	«	«	«	12	«	11,60 «
«	«	«	«	13	«	11,50 «
«	«	«	«	14	«	11,40 «
«	«	«	«	15	«	11,30 «
«	«	«	«	16	«	11,20 «
«	«	«	«	17	«	11,10 «
«	«	«	«	18	«	11,00 «

*) Arch. d. Pharm **223**, 349.
) Journ. Pharm. Chim. [5 s.] **8, 481.
***) Pharm. Ztg. **29**, 392, Arch. d. Pharm. **222**, 579.

						ergibt eine E (unteren) Säure
100	absol.	Phenol	und	19	Wasser	10,90
«	«	«	«	20	«	10,80
«	«	«	«	21	«	10,70
«	«	«	«	22	«	10,60
«	«	«	«	23	«	10,50
«	«	«	«	24	«	10,40
«	«	«	«	25	«	10,30
«	«	«	«	30	«	9,80
«	«	«	«	36	«	9,00

Unter Berücksichtigung des zulässigen Wassergehaltes d
nellen Carbolsäure müsste gefordert werden, dass beim Schütteln
Theile Acidum carbolicum liquefactum und Wasser das Volu
ersteren um mindestens anderthalb Zehntel sich vergrössere. W
Tabelle zur Ermittelung des Wassergehaltes käuflicher reinei
säure verwendbbar ist, ergibt sich von selbst.

Auf die durch Schlickum bestätigten Mittheilungen von
pius*) über die Schmelzpunkte von Mischungen aus Phenol mit
Weingeist, Glycerin kann im Anschluss hieran nur aufmerksam
werden. — Bemerkenswerth ist das folgende Verfahren: Mischt r
Vulpius**) bei genau 20° C. zu 10 *cc* Schwefelkohlenstoff i
verschliessbaren Messcylinder so lange verflüssigte Carbolsäur
bis nach dem Umschütteln die anfangs entstandene Trübung si
geklärt hat, so wird man um so mehr Säure zusetzen müssen,
Wasser dieselbe enthält und zwar bedürfen zur völligen W
hellung der anfänglich entstehenden Trübung 10 *cc* Schwefelk
von einer Carbolsäure

aus	100	Phenol,	5	Wasser . . .	1,8 *cc*
«	«	«	10	« . . .	7,0 «
«	«	«	12	« . . .	10,0 «
«	«	«	14	« . . .	15,0 «
«	«	«	16	« . . .	22,5 «
«	«	«	18	« . . .	37,5 «
«	«	«	20	« . . .	53,0 «
«	«	«	25	« . . .	90,0 «

*) Pharm. Ztg. **29**, 141; Arch. d. Pharm. **222**, 278.
) Pharm. Ztg. **29, 797; Arch. d. Pharm. **223**, 33.

Innehaltung der vorgeschriebenen Temperatur ist bei diesem Verfahren sehr wesentlich.

Ein mit Rosanilinblau gefärbter Veilchensyrup gibt nach A. Gawalovski*) mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt an farbloses Fuselöl den sattblauen Farbstoff ab, echter Veilchensyrup nicht. Mit dem gleichen Theile Wasser und einigen Tropfen Essigsäure versetzter echter Syrup wird ponceauroth gefärbt, Anilinblau enthaltender bleibt unverändert oder geht noch in tieferes blau, meist grünblau über. Versetzt man 1 Theil Syrup mit $^1/_2$ Theil Wasser und 2—3 Tropfen Ammoniak, so färbt sich echter Veilchensyrup eichengrün, später zeisiggrün bis gelbgrün, bei einem mit Anilinblau gefärbten Syrup wird die Mischung entfärbt.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

F. Hofmeister.

Die Bestimmung des Stickstoffs im menschlichen Harn haben E. Pflüger und K. Bohland**) neuerdings zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gemacht, bei welcher einerseits die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl***), andererseits die Titrirung mit Quecksilbernitrat nach Liebig-Pflüger in Verwendung kam. Dabei fanden die Verfasser das von ihnen früher über das Kjeldahl'sche Verfahren abgegebene günstige Urtheil im Ganzen bestätigt, machen jedoch auf einige scheinbar nebensächliche Momente aufmerksam, deren Beachtung für die Genauigkeit der Resultate von Bedeutung sein kann. Mit Kjeldahl finden sie, dass die Verwendung von Natriumsulfit, Jodkalium und jodsaurem Kali als Indicator der Anwendung des Lackmus bei weitem vorzuziehen sei, heben jedoch hervor, dass die letzten kleinen Mengen freier Säure, namentlich wenn es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt, einige Zeit benöthigen, um das Gemenge von Jodkalium und jodsaurem Kali vollständig zu zersetzen. Führt man die Titration in 1—2 Stunden zu Ende, so beträgt der Fehler höchstens 0,1—0,2 *cc* der Zehntel-Hyposulfitlösung; zur völligen Zersetzung bedarf es etwa 24 Stunden. Die längere Dauer der Titration macht sonst nicht in Betracht kommende

*) Rundschau **10**, 29; Chem. Central-Bl. [3 F.] **15**, 497; von den Verfassern eingesandt.

) Archiv für die gesammte Physiologie von E. Pflüger **36, 102.

***) Vgl. diese Zeitschrift **22**, 366 und **24**, 299.

Vorsichtsmaassregeln nöthig. So darf sie nur in völlig säurefr
vorgenommen werden. Auch die Reinigung der verwendete
muss mit besonderer Sorgfalt geschehen, da dieselben, w
Säure gewaschen wurden, trotz wiederholten Ausspülens mit
Wasser noch Tage lang kleine Mengen Säure an die in ihne
Flüssigkeit abgeben. Die Anwendung von Stärke bei der Ti
meiden Pflüger und Bohland ganz, nachdem sie sich über
dass die Anwesenheit von freiem Jod an der gelblich-grün
der Flüssigkeit mit einer für die Titrirung hinreichenden
erkennen ist.

Weitere Bemerkungen der Verfasser betreffen die Art,
der Destillation gebildete Ammoniak ohne Verlust aufzufan
finden es gleich Kjeldahl überflüssig, das Ammoniak
Rohr in die vorgelegte Säure eintauchen zu lassen. Es kan
breit über derselben frei ausmünden, ohne dass Verluste zu
wären. Allerdings setzt dies ruhiges Kochen der Flüssig
wie es sich jedoch durch Zusatz von Zinkspänen leicht err
Ist keine Säure vorgelegt, so sind kleine Verluste unvermei

Von weiteren Fehlerquellen machen Pflüger und Bo
besonders auf den Ammoniakgehalt der käuflichen concentrirten
den Schwefelsäure aufmerksam, welcher öftere Bestimmung n

Bei Beachtung aller Vorsichtsmaassregeln gab das Kje
Verfahren bei Untersuchung von Harnstofflösungen von bek
halt sehr gut stimmende Zahlen. Bei Anwendung auf d
hielten Pflüger und Bohland gleich gute Resultate nur
sie 5 *cc* Harn mit 40 *cc* rauchender Schwefelsäure durch 1
den lebhaft kochen liessen und dann erst die Bestimmung
destilliren des gebildeten Ammoniaks und Titriren zu E
Nimmt man weniger Säure oder unterbricht das Kochen frü
man Gefahr, dass ein Theil des Harnstickstoffs der Umw
Ammoniak entgeht. Um bei dem langdauernden und lebha
mit Säure Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, setze
und Bohland auf die Oeffnung des benutzten Erlenm
Kölbchens einen Vorstoss, der sich nach oben verjüngt, d
abbiegt und in einem vorgesetzten Reagensglas frei mündet.

Eindampfen des Harns vor der Bestimmung bietet na
suchen der Verfasser nicht bloss keinen Vortheil, sondern hat
einen kleinen Verlust zur Folge.

Mit Hülfe des so modificirten Verfahrens untersuchten Pflüger und Bohland eine Reihe Harne, in denen gleichzeitig der Stickstoff durch Titration mit Quecksilbernitrat bestimmt wurde. Im Gegensatz zu einer früheren Untersuchung von K. Bohland*) stellte sich dabei eine sehr annähernde Uebereinstimmung in den Resultaten beider Methoden heraus. Die Differenz betrug in 46 Bestimmungen zwischen — 2,7 und + 2,5 %, im Mittel — 0,2 % des Stickstoffgehaltes. Betreffs der Ausführung der Titrirung geben Pflüger und Bohland neuerdings sehr eingehende, zum Theil von den früheren Angaben Pflüger's abweichende Vorschriften. Da dieselben keine kurze Wiedergabe gestatten, so muss ich in dieser Beziehung auf das Original verweisen.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in Proteïnstoffen. Nach Hammarsten**) erleidet man bei Ausführung der von O. Löw zum angeführten Zwecke gegebenen Vorschrift leicht Verluste. Wie O. Löw***) hingegen bemerkt, geschieht dies nur dann, wenn das Verbrennungsgemisch in den Platintiegel fest eingedrückt wird, nicht aber bei lockerer Beschaffenheit desselben.

Ueber die Bestimmung der Harnsäure. Die von E. Salkowski†) vor einiger Zeit angegebene Methode der Harnsäurebestimmung, bei welcher die Vollständigkeit der Ausfällung durch Ueberführung der Harnsäure in schwerlösliche Silberdoppelsalze erreicht wird, hat seitdem durch Salkowski selbst und durch E. Ludwig eine wesentliche Vereinfachung erfahren. Salkowski††) umgeht nunmehr die Fällung mit Salzsäure, indem er aus der abgemessenen Harnprobe erst die Phosphate mit Magnesiamixtur abscheidet, und nun in einer bestimmten Menge des Filtrates sämmtliche Harnsäure mit Silberlösung in Form des Magnesia-Silberdoppelsalzes niederschlägt. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag liefert nach Zerlegung mit Schwefelwasserstoff und Einengen des mit Salzsäure angesäuerten Filtrates krystallinische Harnsäure, welche auf gewogenem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen wird.

Ueber ein ähnliches abgekürztes Verfahren hat E. Ludwig bereits

---

*) Diese Zeitschrift **24**, 298.

) Diese Zeitschrift **24, 474.

***) Archiv für die gesammte Physiologie von E. Pflüger **36**, 169.

†) Diese Zeitschrift **11**, 234.

††) E. Salkowski und Leube: Die Lehre vom Harn pag 96.

1881 kurz berichtet.*) Der jetzt erfolgten ausführlichen M
sei folgendes entnommen. Zur Bestimmung dienen nachs
sungen, von denen je 10 *cc* auf 100 *cc* Harn zu verwender

1. eine ammoniakalische Silberlösung, bereitet durch Lös salpetersauren Silbers in überschüssigem Ammoniak u auf 1 Liter;
2. eine Magnesiamixtur, 100 *g* Chlormagnesium im Liter
3. eine Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelnatriun reitung derselben werden 15 *g* Aetzkali oder 10 *g* A einem Liter Wasser gelöst, die eine Hälfte der Lösung r wasserstoff gesättigt und dann wieder mit der ander(Das verwendete Alkali muss frei sein von salpetersau petrigsauren Salzen, weshalb E. Ludwig aus metallisct bereitetes Aetznatron zu verwenden empfiehlt.

Bei Ausführung der Bestimmung mischt man die nöt
ammoniakalische Silber- und Magnesialösung in einem Be(
setzt so lange Ammoniak hinzu, bis der zuerst entstandene]
von Chlorsilber in Lösung geht. Das klare Reagens giesst
stetem Umrühren zu der abgemessenen Harnmenge (100—
lässt eine halbe bis eine ganze Stunde ruhig stehen. Den a
Niederschlag sammelt man auf einem Saugfilter, wäscht ihn
dreimal mit Wasser, dem einige Tropfen Ammon zugesetzt
ihn wieder mittelst eines Glasstabes vorsichtig vom Filter
sprünglich benutzte Becherglas zurück und spült die am F
den Reste nach. Den im Wasser gut vertheilten Niedersc
man nun mit der Sulfidlösung, indem man die nöthige Men
teren mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, zum Ko(
und zu dem Niederschlag bringt. Es ist dabei zweckmässig
Lösung zuerst durch das früher benutzte Filter zu giesser
zurückgebliebene Harnsäurereste in Lösung zu bringen, und
Wasser nachzuspülen. Die Zersetzung vervollständigt man
hitzen bis zum beginnenden Kochen. Dann lässt man un
Umrühren erkalten, filtrirt in eine genügend geräumige Sch
den Niederschlag gut mit heissem Wasser nach, setzt zu d

*) Diese Zeitschrift **21**, 148.

**) Medicinische Jahrbücher der k. k. Gesellschaft der Aerzte zu
gang 1884 pag. 597.

Salzsäure bis zu schwach saurer Reaction und dampft nun auf dem Wasserbade auf ein Volum von etwa 10—15 *cc* ein. Lässt man die eingedampfte Flüssigkeit eine Stunde stehen, so scheidet sich die Harnsäure vollständig aus. Sie wird auf ein bei 110° getrocknetes gewogenes Filter gebracht, wobei das erst ablaufende Filtrat zum Nachspülen des Niederschlags benutzt wird. Erst wenn die Flüssigkeit vom Filter vollständig abgetropft ist, wäscht man einigemal mit destillirtem Wasser. Das Filter wird nun sammt Niederschlag bei 100° getrocknet und nach dem Abkühlen mit drei Portionen von reinem Schwefelkohlenstoff zu je 2 *cc* behufs Entfernung des Schwefels gewaschen; der Schwefelkohlenstoff wird dann mit Aether verdrängt und das Filter bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Das Abfiltriren und Trocknen nimmt sehr wenig Zeit in Anspruch, wenn man die von E. Ludwig zu diesem Zweck empfohlenen Glaswollfilter benützt. Dieselben sind mit eingeriebenem Stöpsel versehen und besitzen in dem engen Abflussrohr eine ringförmige Verdickung, welche das Herabgleiten der eingebrachten Glaswolle verhindert.

Nach den von Ludwig an Harnsäurelösungen von bekanntem Gehalt ausgeführten Bestimmungen beträgt der mittlere Verlust bei etwa 0,1—0,2 *g* Harnsäure ungefähr 2 %. Auch der Vergleich mit Salkowski's Methode ergab bei zahlreichen Untersuchungen verschiedener Harne gut übereinstimmende Zahlen. Den wesentlichsten Vortheil seiner Methode sieht Ludwig in der raschen Ausführbarkeit, welche es gestattet, eine Bestimmung in einem Tag zu Ende zu führen.

Störend macht sich bei manchen Harnen, namentlich Fieberharnen, der Umstand geltend, dass nach Zerlegung mit der Sulfidlösung eine von Schwefelsilber trübe und braune Flüssigkeit resultirt. In diesem Falle empfiehlt Ludwig mit Salzsäure anzusäuern, zur Trockne einzudampfen und den Rückstand in etwa 20 *cc* heissen Wassers unter Zusatz der zur Lösung der Harnsäure nöthigen Menge Alkali aufzunehmen. Das Schwefelsilber bleibt beim Filtriren zurück und die Bestimmung wird in gewöhnlicher Weise zu Ende geführt. Bei Untersuchung von Eiweissharnen wird zuerst das Eiweiss durch Coagulation unter Zusatz von Essigsäure gefällt, der Eiweissniederschlag ausgewaschen und mit dem Filtrat wie oben verfahren. Die Eiweissausfällung hat, wie sich Ludwig durch eigene Versuche überzeugte, keinen merklichen Einfluss auf das Resultat.

Vorkommen von thierischem Gummi im Harn. Nach H
wehr*) bildet thierisches Gummi einen normalen Besta
menschlichen Harns. Zum Nachweis benutzt Landwehr
die früher beschriebene Methode**), bei der das Gummi als
verbindung gefällt wurde, sondern das nachstehende Verfahr
sich auf die Unlöslichkeit bestimmter Kupferverbindungen c
in Wasser und starker Natronlauge gründet. Man versetz
mit Kupfersulfatlösung und fügt Natronlauge in grossem U
hinzu. Die ausfallenden blauen Flocken werden abfiltrirt,
ausgewaschen, getrocknet, dann in möglichst wenig Salzsäure
Zusatz des dreifachen Volumens absoluten Alkohols tritt zu
bung, dann beim Erwärmen auf 60° feinflockige Fällung
Niederschlag ist thierisches Gummi, welches durch Lösen
und nochmaliges Fällen mit Alkohol rein erhalten wird.

Dieses Verfahren eignet sich nur für Harne, die nicl
thierisches Gummi enthalten. Daran ärmerer Harn wird zı
90procentigem Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt
darf hierzu des 3—4 fachen Volumens Alkohol — dann er
flockige Ausscheidung erfolgt. Der Niederschlag wird abfiltri
Wasser gelöst, die Lösung von den ungelöst bleibenden an
Salzen durch Filtration getrennt und in oben angegebener
Kupfersulfat und Natronlauge behandelt.

Landwehr glaubt, dass Thudichum's Kryptophansä
reines Gummi gewesen sei. Wenigstens hat er bei Verarl
Harn nach Thudichum's Vorschrift thierisches Gummi,
noch durch eine stickstoffhaltige Substanz verunreinigt, erhal
die Nephrozymase Béchamp's†) erwies sich als der Hauptn
aus thierischem Gummi bestehend.

Verhalten der Gallensäuren zu Leim und Leimpep
Versuchen von F. Emich††) fällt Glykocholsäure weder
Leimpepton aus ihren Lösungen. Wird hingegen zu einer
Taurocholsäure oder taurocholsaures Salz und Salzsäure in
Ueberschuss gesetzt, so scheidet sich der Leim quantitativ

*) Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften 1885 pag
) Diese Zeitschrift **23, 601.
***) Diese Zeitschrift **10**, 129 und 501.
†) Diese Zeitschrift **4**, 496.
††) Monatshefte für Chemie **6**, 95.

Leimpepton gibt mit Taurocholsäure einen Niederschlag, doch bleibt es grossen Theils ungefällt. Das angegebene Verhalten entspricht im Ganzen demjenigen von Eiweiss und Eiweisspepton gegen Gallensäuren.*)

Untersuchungen über die Blutkörperchenzahl und den Haemoglobingehalt des Blutes hat Jac. G. Otto**) ausgeführt. Der Mittheilung seiner Versuchsergebnisse sendet Otto einen der Methode gewidmeten Abschnitt voraus, in welchem er einige neue von Hüfner angegebene Verbesserungen an dessen Spectrophotometer***) beschreibt, sowie auch die Ausführung der Haemoglobinbestimmung bei Verwendung sehr kleiner Blutmengen (beim Menschen), und die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes mittelst des Spectrophotometers eingehend schildert. Da die Arbeit einen kurzen Auszug nicht gestattet, eine ausführliche Wiedergabe aber die Grenzen dieses Berichtes überschreiten würde, so kann ich hier nur auf dieselbe verweisen und will nur hervorheben, dass sie die Genauigkeit der auf dem eingeschlagenen Weg erreichbaren Resultate im besten Licht erscheinen lässt.

Zur Kenntniss der Eiweisskörper der Milch. Mit Hülfe der von Hammarsten†) angegebenen Methoden zur Trennung der Eiweisskörper ist es John Sebelien††) gelungen, in der Kuhmilch die Anwesenheit von mindestens zwei Eiweisskörpern neben dem Caseïn mit Sicherheit darzuthun. Der eine davon, das Laktoglobulin, lässt sich aus der durch Eintragen von gepulvertem Kochsalz von Caseïn befreiten Milch durch Sättigen mit Bittersalz abscheiden, durch wiederholtes Lösen mit Wasser und Sättigen mit Bittersalz und schliesslich durch Dialyse reinigen. Das Laktoglobulin ist stets nur in geringer Menge in der Milch vorhanden, in seinen Eigenschaften entspricht es dem Paraglobulin, mit dem es auch die Gerinnungstemperatur — Trübung der 5—10 % Kochsalz enthaltenden Lösung bei etwa 72°, flockige Fällung bei 75—76° — gemein hat.

Aus dem Filtrat der Bittersalzfällung lässt sich durch Zusatz verdünnter Essigsäure oder durch Eintragen von schwefelsaurem Natron das Laktalbumin fällen. Wird der gelatinöse Niederschlag durch wiederholtes Abpressen, Lösen und Wiederausfällen und schliesslich durch

*) Vgl. diese Zeitschrift **22**, 627.

) Archiv für die gesammte Physiologie von E. Pflüger **36, 12.

***) Diese Zeitschrift **18**, 451; **19**, 505.

†) Vgl. diese Zeitschrift **20**, 317; **24**, 303.

††) Zeitschrift für physiologische Chemie **9**, 445.

Dialyse gereinigt, so erhält man einen Eiweisskörper von den schaften eines Albumins. Er ist in Wasser bei fast völliger A heit von Salzen löslich (0,06 % Asche), wird weder durch Sätti Magnesiumsulfat bei 40°, noch mit Natriumsulfat bei gewöhnlich peratur, wohl aber bei 30° gefällt.

Ammonsulfat fällt ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Sei lichst salzarme Lösung wird zwischen 62—67° opalescent, und c vollends bei 72°. Mit steigendem Salzgehalt bis zu 5 % Salz sich der Gerinnungspunkt bis 84°.

Die specifische Drehung fand Sebelien für verschiedene lungen zwischen — 36,6° und 38°. Damit erscheint die Verschie des Laktalbumins vom Albumin des Rinderblutserums, dessen spe Drehung etwa 60° beträgt, sichergestellt. Sebelien führt da der elementaren Zusammensetzung des Laktalbumins den Nachwe dasselbe in keiner directen Beziehung zum Caseïn stehen kann, sich von ihm durch höheren Kohlenstoff- und Schwefelgehalt we unterscheidet.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Method

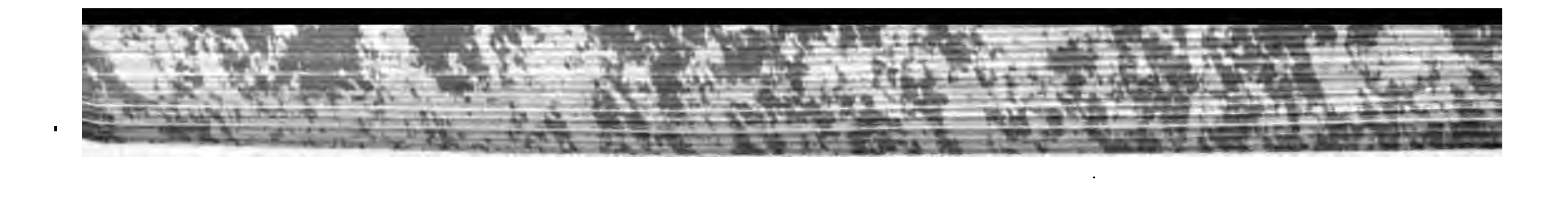
Von

W. Lenz.

Ueber den Nachweis von Oxydimorphin. Aus Morphin sich, abgesehen von anderen Reactionen, sowohl durch Einwirku Luftsauerstoffs auf alkalische Lösungen, als auch im thierischen C mus bei chronischer Morphinvergiftung Oxydimorphin, dessen Ve gegen verschiedene Reagentien W. Marmé*) einer vergleichend fung unterzogen hat. Zu derselben wurden die salzsauren Verbin von Morphin, Oxydimorphin und Apomorphin, sowie reines Codeïn gezogen, und für jede Reaction, falls nicht ausdrücklich ander geben, 1 *mg* derselben verwendet. Ich stelle die mitgetheilten Rea in der folgenden Tabelle zusammen:

*) Pharm. Ztg. 30, 2 u. f.

Reaction	Morphin	Oxydimorphin	Apomorphin	Codeïn
1. Die Anreibung mit zwei Tropfen Wasser auf einem Uhrglas reagirt beim Einfliessen eines Tropfens verdünnter Eisenchloridlösung (5 Tropfen officinelle Lösung in 10 *cc* Wasser):	Die Ränder des einfliessenden Tropfens färben sich sofort blau, dann die ganze Mischung schön ultramarinblau.	Gibt eine dunkel indigoblaue Färbung.	Der einfliessende Tropfen färbt sich an seiner Peripherie blau und nach innen vom Rande roth.	Gibt eine kaum schwach bläulich gefärbte Lösung.
2. Die Lösung in 1,5 *cc* Wasser, mit 2 Tropfen verdünnter (1+5) Schwefelsäure und 2 Tropfen Kaliumjodatlösung (1+19) versetzt	färbt sich gelb; CS_2 nimmt Jod auf; schichtet man nach völliger Scheidung vorsichtig einige Tropfen Ammoniak über das Ganze, so entsteht an der Berührungsgrenze ein dunkelbrauner Ring.	zeigt dasselbe Verhalten ohne wesentliche Differenzen.	wird intensiv roth; CS_2 färbt sich mehr violettroth, während die wässerige Schicht immer noch roth bleibt; beim Ueberschichten mit Ammoniak entsteht ein dunkelbrauner Ring.	reducirt jodsaures Kali nicht.
3. Die Lösung in 1 *cc* Wasser wird durch 20 Tropfen frisches Chlorwasser . .	grünlich gelb	grün	1 Tr. Chlorwasser färbt röthlich, darauf 1 Tr. Ammoniak schwach grünl.gelb, fast farblos. 2 *mg* ebenso behandelt roth, durch Ammoniak grün, letzteres auch durch Ammoniak allein.	1—5 *mg* geben keine Farbenveränderung.
und auf Zusatz von 3 Tropfen Ammoniakflüssigkeit	bräunlich gelb	grünlich gelb, erst nach längerer Zeit bräunlich		



Reaction	Morphin	Oxydimorphin	Apomorphin	Codeïn
4. Die Lösung in 5 *cc* Wasser mit 20 Tropfen Ferridcyankalium (1 Tropfen der officinellen Lösung in 9 Theilen Wasser mit 20 *cc* Wasser verdünnt) und 1 Tropfen Eisenchlorid (5 Tropfen officinelle Lösung mit 10 *cc* Wasser verdünnt) gibt	deutlich blaue Färbung.	dunkelgraublaue Färbung, welche aber auch durch Eisenchlorid allein hervorgerufen wird.	graublaue Färbung mit einem Stich in's Violette.	blass grünlich-gelbe Lösung.
5. 1 *mg* im Uhrglase mit 6—8 Tropfen reiner Schwefelsäure angerieben . . .	färbt sich gelblich	färbt sich gelblich	gibt eine röthliche Lösung	löst sich farblos
Im Uhrglas über siedendem Wasser vorsichtig 5 Minuten lang erhitzt . .	färbt sich rosen- bis carminroth	intensiv grün, nach Zusatz von 10 Tropfen Wasser rosenroth, wird durch 40 Tropfen entfärbt und trübt sich dabei durch Ausschei-	schön rosaroth	schwach röthlich
Man lässt erkalten, versetzt mit 10 Tropfen Wasser giesst in ein Proberöhrchen, spült mit 10 Tropfen nach, setzt tropfenweise				

weise versetzt (bis 12 Tropfen)	färbt sich roth	(12—20 Tr.) dunkelviolett	(12—20 Tropfen) intensiv roth	roth
b) mit einem Tropfen Natriumnitritlös. (1+19)	färbt sich roth	roth	(2 Tropfen) roth	blauröthlich
c) mit einem Tropfen Liquor Natr. hypochlorosi	färbt sich roth	roth, wird durch weiteren Zusatz entfärbt	roth	schön rosa
1/100 *mg* ebenso behandelt wird beim Erwärmen . .	schwach roth	grün		
nach dem Verdünnen mit Wasser veranlassen Salpetersäure, Natriumnitrit etc.	keine Färbung mehr	keine Färbung mehr		
6. Die Anreibung mit acht Tropfen concentr. Schwefelsäure mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung (5 *g* offic. Liquor ferri sesquichlor. + 45 Wasser) vorsichtig erwärmt wird	blau	gelbbraun	dunkelgraublau, dann dunkelviolett, endlich braunviolett mit röthlichem Rande	blau und bekommt allmählich einen blassröthlichen Rand.
7. Die Anreibung mit acht Tropfen concentr. Schwefelsäure mit einem Körnchen Kaliumarseniat gibt eine	schwach grünliche Lösung, welche auf dem Wasserbade erwärmt indigoblau wird	grasgrüne Lösung, beim Erwärmen braun werdend	grünliche Lösung, beim Erwärmen dunkelblau mit einem Stich in's Grüne, dann rein dunkelblau	Lösung, welche beim Erwärmen röthlich, endlich blassviolett wird.
Wird dieselbe Anreibung erwärmt, so färbt sie sich	röthlich	grasgrün	blassröthlich	röthlich.
auf Zusatz von Kaliumarseniat wird sie dann	rosaroth, nicht blau	schmutzig grün, beim Erwärmen braun	beim Erwärmen allmählich blauviolett	beim Erwärmen blau mit einem Stich in's Violette.
nunmehr mit Wasser verd.	gelbgrünlich	an der Berührungsstelle röthlich		
durch Salpetersäure, Natriumnitrit oder Liquor natri hypochlorosi . . .	roth	roth bis schmutzig röthlich		

Reaction	Morphin	Oxydimorphin	Apomorphin	Codeïn
8. Fröhde-Buckingham's Reagens (reine Schwefelsäure, welche in je 1 *cc* 1 *mg* Ammoniummolybdat gelöst enthält) färbt	violett, dann schmutz. violett, dann im Centrum braun mit grünem Rande	rein blau, dann violett mit grünem Rande, das Violett geht in rothbraun, dunkelbraun schliessl. noch in grün über, bei $1/_{100}$ *mg* tritt eine deutliche, bei $1/_{1000}$ *mg* eine äusserst schwach blaue Färbung ein	momentan blau, und dann sofort dunkelgrün	grünlichgelb, dann bläulich-grün, dann blau mit einem Stich in's Violette und zeigt einen hell grünlichgelben Rand.
9. Die Mischung mit Zucker und 3—4 Tropfen reiner Schwefelsäure wird	rosaroth	grünlich	(2 Tropfen Schwefelsäure) röthlich	(2 Tropfen Schwefelsäure) erst rosaroth, dann carminroth, endlich blauroth.
10. Die Lösung in 1 *cc* Wasser mit 3 Tropfen Ammoniak-			wird beim Versetzen	

aus 2 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Wasser bis eine dunkelrothe Färbung entstanden ist, Abkühlen und allmähliches Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit	Chloroform geschüttelt farblos wird, während letzteres weinroth bis himbeerroth sich absetzt	sung, welche an Chloroform keinen charakteristischen Farbstoff abgibt	eine blassrothe, nach dem Uebersättigen mit NH_3 himbeerrothe Lösung, Chloroform nimmt die rothe Färbung auf	bräunlich-grün, nach dem Uebersättigen mit NH_3 schwach röthlich, Chloroform nimmt die Färbung auf.
12. Die Lösung in 5 Tropfen Kalkwasser	. . . .	. . . .	wird erst grünlich, dann bräunlich-roth	
mit 1 Tropfen Chlorwasser versetzt, färbt sich . . .	grüngelb	gelbgrünlich . . .	graugrün, bei weiterem Zusatz v. Chlorwasser	keine charakteristische Färbung.
bei vorichtigem Erhitzen .	orangeroth	orangeroth	roth, orange, gelb	
13. Wird die Lösung in 15 Tropfen reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, darin ein Krystall Ferrosulfat verrieben, weiter erwärmt, u. die Flüssigkeit in 2 *cc* Ammoniakflüssigkeit eingetragen (was unter Aufspritzen geschieht) so entsteht	eine rothviolette, schliessl. gleichmässig blaue Färbung	eine rothviolette, schliesslich schmutzig braunviolette, aber keine blaue Färbung.	keine besondere Färbung	momentan Blaufärbung, die sofort verschwindet u. in blassgelb übergeht.

Die unter No. 6, 8, 9 aufgeführten sehr empfindlichen prüfungen eignen sich also vorzugsweise zur Unterscheidung nung des Oxydimorphins.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Ueber das Aequivalentgewicht des Wismuths hat R. S(eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher die älteren Be von Lagerjhelm, dem Verfasser, Dumas und die neuer(rignac**) und Löwe***) ausführlich besprochen und kı Ich kann hier nur auf dieselbe hinweisen.

Die Aequivalentgewichte des Kohlenstoffs, Phosphors, Zinks hat J. D. van der Plaats†) neuerdings bestimmt.

1. Kohlenstoff. Der Verfasser bestimmte das . durch Verbrennung von reinem Kohlenstoff im Sauerstoffstro: leiten des Gemisches von Kohlensäure und Sauerstoff über e glühenden Kupferoxydes, sodann über eine Schicht glühenden r Kupfers, Auffangen des der Kohlensäure beigemengten Was Schwefelsäure und Absorption der Kohlensäure in Kalilauge ı kalk enthaltenden Apparaten.

Bei der Verbindung der einzelnen Theile des ganzen waren Stopfen ganz ausgeschlossen; die einzelnen Glasröhrer sich direct und waren durch sehr dichte und gut getrocknete schläuche mit einander verbunden. Die zur Verbrennung Arten von reinem Kohlenstoff waren gereinigter Graphit v Zuckerkohle und Kohle von reinem Filtrirpapier.

Der Graphit war durch Behandeln mit Kalilauge, K(Chlor und zuletzt, während mehrerer Tage, mit einem G Flusssäure und Salpetersäure gereinigt und wurde nach dem . und Trocknen in einem Platinschiffchen abgewogen und in d

---

*) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **20**, 237.

) Vergl. diese Zeitschrift **23, 120.

***) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 498.

†) Comptes rendus **100**, 52; vom Verfasser eingesandt.

nungsrohr eingeschoben. Die zurückbleibende Asche wurde nach beendigter Verbrennung ebenfalls gewogen.

Die Zucker- und Papierkohle wurde durch Behandeln mit Chlor gereinigt und im Uebrigen ebenso behandelt, wie der Graphit.

Der Verfasser erhielt bei diesen Versuchen folgende Resultate:

No.	Angewandte Kohle nach Abzug der Asche	Kohlensäure	Asche	Wasser	Atomgewicht des Kohlenstoffs
	g	*g*	*mg*	*mg*	($\Theta = 16$)
1	5,1217	18,778	0,7	1,0	12,0014
2	9,0532	33,1931	1,0	0,9	12,0010
3	13,0285	47,7661	1,1	0,6	12,0018
4	11,7352	43,0210	1,2	3,4	12,0031
5	19,1335	70,1336	0,7	3,7	12,0053
6	4,4017	16,1352	1,2	2,3	12,0045

No. 1, 2 und 3 sind mit Graphit, No. 4 und 5 mit Zucker- und No. 6 ist mit Papierkohle ausgeführt.

Die Resultate der Bestimmungen stehen demnach vollkommen im Einklang mit den früher ermittelten Zahlen von Stas und Dumas, sowie von Roscoe*).

2. Das Aequivalentgewicht des Phosphors bestimmte der Verfasser nach folgenden drei Methoden:

a) Ausfällen von metallischem Silber durch Einwirkung von Phosphor auf schwefelsaures Silberoxyd und Wägen des Silbers. Die dieser Methode zu Grunde liegende Reaction lässt sich veranschaulichen durch die Formel:

$$5\,Ag_2\,S\Theta_4 + 5\,H_2\,\Theta + 2\,P = 5\,H_2\,S\Theta_4 + P_2\,\Theta_5 + 10\,Ag.$$

Der angewandte Phosphor wurde zweimal in einem Strome von Stickstoff destillirt und in einem zugeschmolzenen Glasgefäss abgewogen. Das erhaltene Silber wurde sehr gut ausgewaschen, bis zur Rothgluth erhitzt und dann gewogen. Der Verfasser erhielt hierbei folgende Resultate:

Angewandter Phosphor	Gefälltes Silber	Atomgewicht
g	*g*	($\Theta = 16$)
0,9096	15,8865	30,90
0,5832	10,1622	30,97

*) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 307.

b) Die Analyse des phosphorsau
hat den Nachtheil, dass es schwer ist

Angewandtes Ag_3PO_4		Darin gef Silb
g		g
6,6300	. . . .	5,12
12,7170	. . . .	9,83

c) Die Oxydation von gewöhnlich
und Wägung des gebildeten Phosphors
folgendermaassen aus:

Der wie in a) gereinigte Phospho
Glaskugel abgewogen und in derselb
Glas gebracht, dessen Hals mit filzig
Hahn versehen wurde. Hierauf wurd
pumpe völlig luftleer gemacht und gev
phor enthaltende Kugel zerbrochen u
samer Strom trockenen Sauerstoffs g
starke Temperaturerhöhung vermieden
des Phosphors in die rothe Modificati
such unbrauchbar wäre.

Erst ganz zuletzt wurde der Sau
und der Kolben auf 500° erhitzt. I
nach Abkühlung des Kolbens wurde
gewogen. Die Gewichtszunahme erga
denen Sauerstoff.

Der Verfasser erhielt nach diese

Angewandter Phosphor		Phosphorsäu
g		g
16,8230	. . . .	24,7
7,7624	. . . .	17,7

Van der Plaats hält das erst
geeignetste, glaubt aber noch einige
schlossen zu haben, so dass nach se
theilten Zahlen die richtigsten sind.

3. Das Aequivalentgewicht des
durch Ueberführen von reinem Zinn
säure und durch Reduction von Zinno
gung des Zinns.

Als Ausgangsmaterial diente dem Verfasser das sehr reine Zinn von Banka mit 99,953 % und von Biliton mit 99,941 % Zinn. Das aus diesen Metallen erhaltene Zinnoxyd war völlig rein und lieferte durch Glühen im Wasserstoffstrom absolut reines metallisches Zinn, mit dem die Bestimmungen gemacht wurden. Ein Theil desselben wurde in Zinnoxyd übergeführt und zwar theils durch Erhitzen mit Salpetersäure, theils durch Auflösen in Salzsäure und fractionirte Ausfällung durch den Sauerstoff der Luft.

Das so erhaltene Zinnoxyd wurde in einem Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom reducirt und das zurückbleibende Zinn gewogen.

Die bei beiden Versuchsreihen erhaltenen Resultate sind folgende:

Angewandtes Zinn g	Zinnoxyd g	Atomgewicht ($\Theta = 16$)
9,6756	12,2967	118,12
12,7356	16,1885	118,03
23,4211	29,7667	118,11

Angewandtes Zinnoxyd g	Zinn g	Atomgewicht ($\Theta = 16$)
5,5015	4,3280	118,02
4,9760	3,9145	118,01
3,8225	3,0078	118,14
2,9935	2,3553	118,10

4. Die Bestimmung des Aequivalentgewichtes des Zinkes führte van der Plaats in der Art aus, dass er reines Zink, erhalten durch Reduction des Oxydes im Wasserstoffstrom oder durch Elektrolyse des Sulfates, in verdünnter Schwefelsäure auflöste und das Volumen des gebildeten Wasserstoffs bestimmte. Er erhielt dabei folgende Werthe:

Angewandtes Zink g	Wasserstoff l	Atomgewicht des Zinks Zn (H = 1)
6,6725	1,1424	65,21
9,1271	1,5643	65,14
13,8758	2,3767	65,18

Berichtigungen.

Im Jahrgang 24 dieser Zeitschrift p. 284, Zeile 3 v. u. lies: „E. Egger" statt „V. Egger."

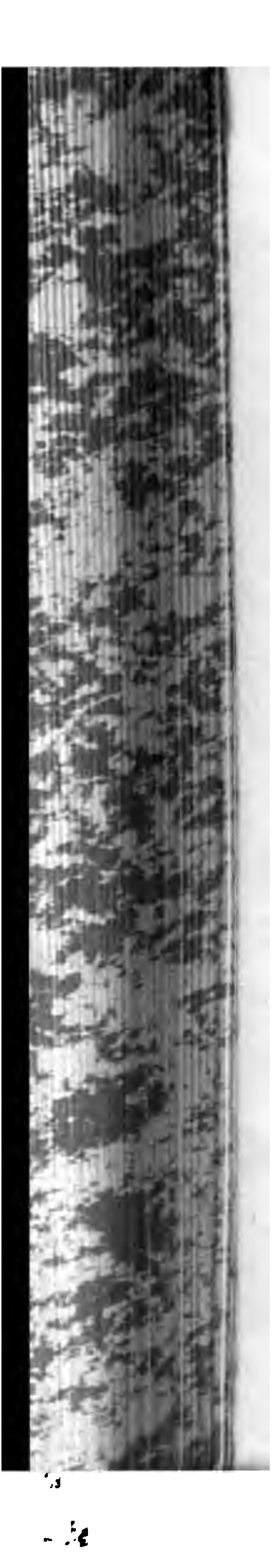
Im Jahrgang 24 dieser Zeitschrift p. 480, Zeile 18 v. o. und Zeile 1 v. u., sowie p. 481 Zeile 4 v. o. lies: „Johansson" statt „Johannsen".

Im Jahrgang 24 dieser Zeitschrift p. 406, Zeile 4 v. o. lies: „5 *cc* 0,2 äquivalentige Natriumphosphatlösung" statt „0,5 *cc* 2 äquivalentige Natriumphosphatlösung".

Autorenregister.

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen.)



Alkohol und Wasser.

Mm: 800
" 700
" 600
" 500
" 400
" 300
" 200
" 100
" 0

20°

20°

absoluter Alkohol.

